

# 熱的・機械的特性に優れたバイオマスプラスチック複合材料の開発研究

## (第1報)

大川香織、浅倉秀一、丹羽厚至、原田敏明

Development of Biomass-derived Plastic Composites with Excellent Thermal and Mechanical Properties (I)

Kaori OKAWA, Shuichi ASAOKA, Atsunori NIWA and Toshiaki HARADA

地球温暖化の進展、資源の枯渇、地球環境の悪化により、環境・省資源・省エネルギーに対する様々な取り組みが世界規模で行われている。特に工業製品では、循環型社会形成推進基本計画が策定され、今までの大量生産、大量消費、大量廃棄を改め、資源保全、再使用、再資源化等の循環型経済システムの構築が求められている。さらに、岐阜県長期構想では、産業支援分野において「生産性や付加価値の向上を支援するための産学官、企業間連携による新技術・新商品開発の支援」、また環境分野において「天然資源を有効に活用するための3Rの促進」、「温室効果ガスの排出量削減のために、事業者における温室効果ガス削減の取組を促進すること」などを、今後、県が取り組む政策の方向性として明記している。このような状況の中、プラスチック産業の脱石油化に向けた取り組みは重要であり、県内企業においては、ポリ乳酸を利用した容器・包装資材や園芸用資材等の製品化が進められているが、ポリ乳酸単体では、耐熱性や耐衝撃性等の物性が劣るため、容器包装等への利用に留まっている。そこで、バイオプラスチックを母材とし、表面処理によって樹脂との界面強度を向上させた無機フィラーを添加した、熱的・機械的特性に優れたバイオマスプラスチック複合材料の開発を目指し、母材の設計およびフィラーと樹脂の界面強度制御技術の検討を行った。

### 1. はじめに

ポリ乳酸（PLA）を中心としたバイオマスプラスチックは、汎用プラスチックと比較すると耐熱性など性能が劣るため用途が限られていたが、近年、耐熱性の高いPLAが本格的に量産され始めた。さらにPLAと石油系プラスチックとのブレンド<sup>1)</sup>やPLAと無機フィラーやケナフなどの植物繊維を混合<sup>2), 3)</sup>あるいは、PLA自体の結晶化を促進させるなど物性を改善するための方法が検討されている<sup>4)</sup>。PLA以外のバイオマスプラスチックとしては、南米最大の化学メーカーBraskem S.A.（本社：ブラジル）がサトウキビから作られたバイオエタノールより得られたエチレンを原料とする植物由来ポリエチレンを2011年より世界で初めて商業生産を開始する<sup>5)</sup>のをはじめ、他にもトウモロコシ由来の1,3-プロパンジオールを原料とするポリトリメチレンテレフタレートが上市される<sup>6)</sup>など、プラスチック産業の脱石油化は急速に進む可能性がある。

そこで本研究では、熱的・機械的特性に優れ、かつ植物度の高いバイオマスプラスチック複合材料の開発を目指し、PLAとポリエチレン（PE）を母材とするバイオプラスチック（PLA/PEアロイ）の基礎的知見を得ることを目的に物性試験を行った。さらに、無機フィラーであるベーマイトに表面処理をした後PLAに添加したPLA/ベーマイトコンポジットの物性評価を行い、無機フィラーと樹脂との親和性について調べた。

### 2. 実験

#### 2. 1 原材料

PLAはテラマックTE-4000（ユニチカ（株）製）を使用した。PEは、ノバテックHD（日本ポリエチレン（株）製）を、また相溶化剤は、ポリエチレングリシジルメタクリレート（PE-GMA）（Sigma-Aldrich製）を用いた。

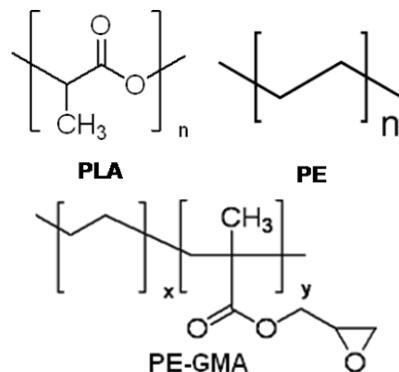


図1 PLA、PEおよびPE-GMAの構造式

#### 2. 2 PLA/PEアロイおよびPLA/ベーマイトコンポジット作製とその物性・相溶性評価

##### 2. 2. 1 材料調整・コンポジット作製

PLA/PEアロイの配合比率は重量比でPLA/PE=30:70、50:50および70:30で、相溶化剤を10部添加し、同方向回転型2軸混練押出機（パーカーコーポレーション社製HK-25D(41D)）スクリュ径25mm、L/D=41）により溶融混練し、ペレット化した。押出は、シリンダー温

度 180 °C、スクリュ回転数 600 rpm、吐出量 6 kg/h の条件で行った。また、PLA/ベーマイトコンポジットも PLA/PE アロイと同様に同方向回転型 2 軸混練押出機（スクリュ径 25 mm、L/D = 41）により、ペレット化した。押出はシリンダー温度 180 °C、スクリュ回転数 300 rpm、吐出量 6 kg/h の条件で行った。ベーマイトは加熱ニーダーでの混練予備試験において、衝撃強度が向上した表面処理針状ベーマイトを使用した。作製したペレットは、80 °C で 10 時間以上乾燥させた後、射出成形機（FNX60 日精樹脂工業（株）製）を用いて、シリンダー温度 200 °C、金型温度 25 °C、射出速度 18 mm/s、保圧 60 MPa で行った。より、JIS K 7139 に規定された多目的試験片を成形した。作製した試験片の写真を図 2 に示す。

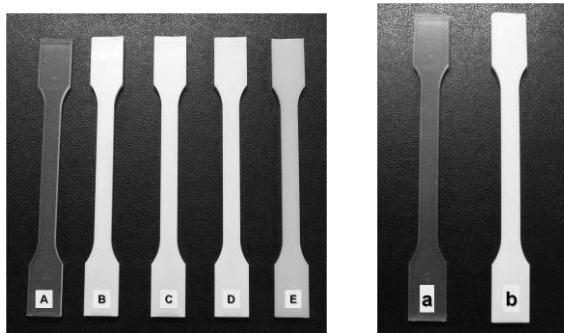


図 2 PLA/PE、PLA、PE および PLA/ベーマイトコンポジット多目的試験片

A : PLA、B : PLA/PE=70:30、C : PLA/PE=50:50、  
D : PLA/PE=30:70、E : PE  
a : PLA、b : PLA/ベーマイトコンポジット

## 2. 2. 2 フィラーの表面処理

フィラーには、長さが約 4 μm でアスペクト比が約 40 の針状ベーマイト (Al(OH)<sub>3</sub> 河合石灰工業（株）製) を用いた。最初に、1.0 g に計量したベーマイトを、160°C に保持した電気炉を用いて大気雰囲気下で 24 時間乾燥し、ベーマイト表面に吸着している水分を除去した。続いて、真空紫外光露光装置を用いて真空紫外 (Vacuum ultraviolet; VUV) 光をベーマイト表面に照射し、ベーマイト表面に水酸基を付与し親水化させた。次に、熱可塑性・熱硬化性樹脂に対して親和性のあるエポキシ官能基を持ったシランカップリング剤を化学気相反応 (CVD) 法により化学吸着させた。原料には、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (GPMS) を用いた。表面修飾方法は、最初に 100 μl の原料が入ったガラス容器と共に乾燥させたベーマイトをテフロン容器中に窒素雰囲気下（相対湿度 10% 以下）で密閉し、100°C に保持した電気炉で 24 時間加熱した。

## 2. 2. 3 PLA 中へのベーマイトフィラーの分散および PLA/ベーマイトマスター バッチの作製

PLA をクロロホルムに溶解後、表面処理ベーマイ

トを添加して PLA/ベーマイト溶液を作製した。プライマックス（株）製フィルミックスを用いて、周速 30 m/s で 3 分間高速ミクサー処理をし、ベーマイトを溶液中に均一分散させた。その後、クロロホルムを除去し、得られた固体物を粉碎して PLA/ベーマイトマスター バッチとした。

## 2. 2. 4 物性・相溶性評価

荷重たわみ温度測定は、（株）東洋精機製作所製 HDT 試験装置 3M-2 を使用し、JIS K 7191 に準拠して行った。アイゾット衝撃試験は、JIS K 7110 に準じて行った。試験片の形状は、長さ 63.5 mm、幅 10 mm、厚さ 4.0 mm、ノッチはタイプ A、7.5 J のハンマーを使用した。引張および 3 点曲げ試験はオートグラフ（（株）島津製作所製 AG-10TB）を用いて行った。引張試験は JIS K 7161 に準拠し、PLA/PE アロイは試験速度 10 mm/min、PLA/ベーマイトコンポジットは 2 mm/min で行った。つかみ具間距離は 115 mm で、最大荷重時の応力を引張強度とした。曲げ試験は JIS K 7171 に準拠し、試験速度 2 mm/min、支点間距離 64 mm で行い、最大荷重時の応力を曲げ強度とした。DSC 測定（TA インスツルメント（株）製 DSC Q100）は、0~300 °C の間で昇・降温速度を 10 °C/min、窒素雰囲気下で行った。また、PLA 中のベーマイト量は TG-DTA 測定（TA インスツルメント（株）製 SDT Q600）により算出した。測定条件は、室温から 650 °C で昇温速度 10 °C/min、室温~500 °C までは窒素雰囲気下、500~650 °C までは大気雰囲気下で行った。

## 3. 結果及び考察

### 3. 1. PLA/PE アロイの物性・相溶性評価

PLA/PE アロイ、PLA および PE の荷重たわみ温度を図に示す。PLA/PE アロイは PE の比率が多くなるにつれ、荷重たわみ温度は低下し、PLA/PE=30/70 (wt/wt) の場合、PE に近い値を示した。

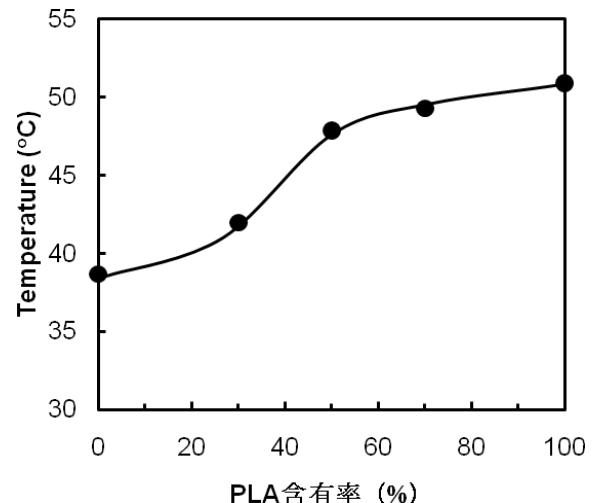


図 3 PLA/PE、PLA および PE の荷重たわみ温度

次に、衝撃試験の結果を図4に示す。PLA/PE=30/70の時に $5.28 \text{ kJ/m}^2$ とPLA単体よりも約2倍、PE単体よりも約1.4倍、衝撃強度が向上した。さらに、引張強度お

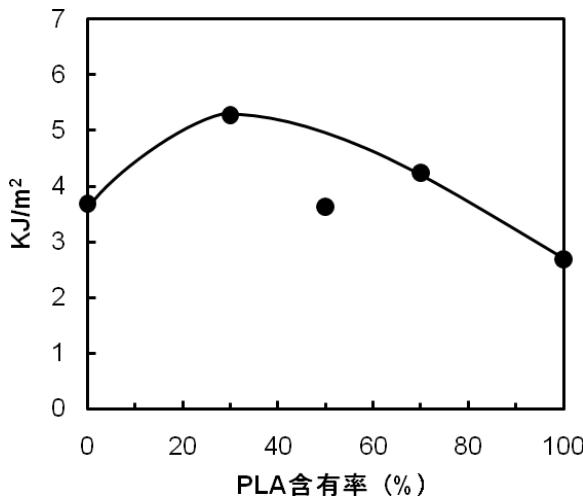


図4 PLA/PE、PLAおよびPEのアイソット衝撃強度

より曲げ強度を図5に示すPLA/PEアロイの強度は、引張および曲げ強度のいずれもPEの割合が多くなるにつれて低下し、PLA/PE=30/70 (wt/wt)の場合、PE単体とほぼ変わらない値を示した。PLA/PEアロイの相溶性を評価するためにDSC測定を行い、ガラス転移温度

(Tg)を調べた結果を図6に示す。PLA単体には60 °C付近にガラス転移に由来する大きな変位が見られる。しかしながら、PLA/PEアロイの変位は小さく、PLA/PE=30/70 (wt/wt)の場合、ほとんど変位は見られないことから、良く相溶していることが示唆される。以上の結果から、PLAをアロイ化する場合、一緒に混練する樹脂の物性値に大きく依存することが推察された。また、得られたPLA/PEアロイはPLA/PE=30/70 (wt/wt)の場合、PE単体とほぼ同等の物性値を示し、PE代替バイオプラスチックとして十分使用可能なことが明らかとなった。

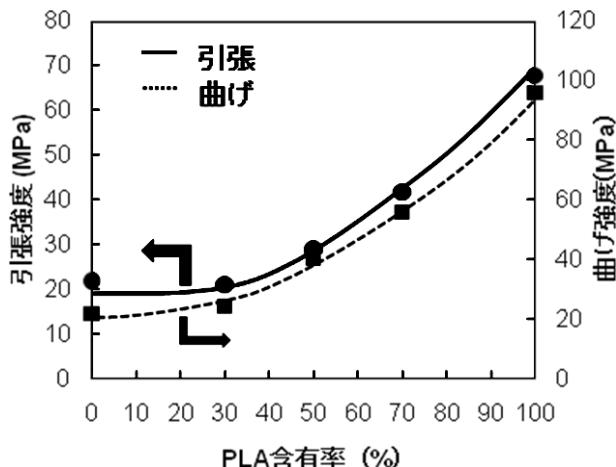


図5 PLA/PE、PLAおよびPEの引張および曲げ強度

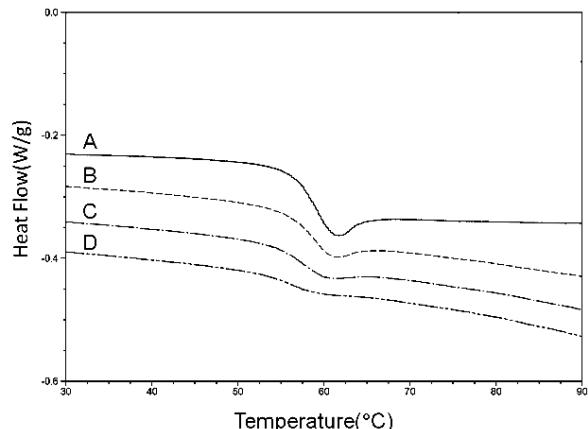


図6 PLAおよびPLA/PEのDSC曲線  
A: PLA、B: PLA/PE=70/30、  
C: PLA/PE=50/50、D: PLA/PE=30/70

### 3. 2. PLA/ベーマイトコンポジットの物性・相溶性評価

Tg-DTA測定より、PLA/ベーマイトコンポジットに含まれているベーマイトは7.2 wt%であった。作製したPLA/ベーマイトコンポジットおよびPLAの荷重たわみ温度、アイソット衝撃強度、引張強度および曲げ強度を表1に示す。

表1 PLA/ベーマイトの物性値

	単位	PLA	PLA/ベーマイト
ベーマイト量	wt%	—	7.2
荷重たわみ温度	°C	50.9	54.8
アイソット衝撃強度	kJ/m²	2.69	2.42
引張強度	MPa	63.0	76.5
曲げ強度	MPa	95.9	114.4

PLAにベーマイトを添加すると荷重たわみ温度はPLA単体より約4 °C向上した。一般に、耐熱性の改善には層状化合物が効果的であるとされている。今回使用したベーマイトは針状であるため、耐熱性の向上効果は小さいと考えられるが、板状ベーマイトを添加することでさらなる耐熱性の向上が期待できる。衝撃強度はPLAよりも低い値を示した。引張強度はPLAよりも約20%、曲げ強度は約19%向上した。得られたPLA/ベーマイトコンポジットは瞬間的な応力には弱いが、ゆっくりとした変形には強くなっていることがわかる。加えて、測定時のPLAの応力-ひずみ曲線は、降伏点付近で破断する硬くて強い樹脂の典型的な曲線になるのに対し、PLA/ベーマイトコンポジットの応力-ひずみ曲線は硬くて粘りがあるABS樹脂やPC樹脂に近いような挙動を示していたことからも、ベーマイトとPLAの親和性が良くなり、引張・曲げ強度が向上したと考えられる。

アイソット衝撃後および引張試験後の試験片の破断面のSEM写真を図7および図8に示す。

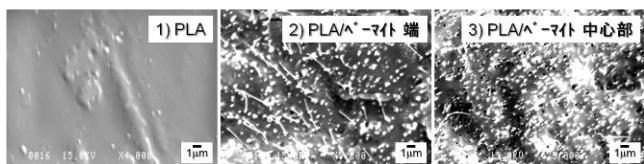


図7 PLA および PLA/ベーマイトコンポジットの衝撃破断面の SEM 写真

- 1) PLA のみ、2) PLA/ベーマイト端部、3) PLA/ベーマイト中心部

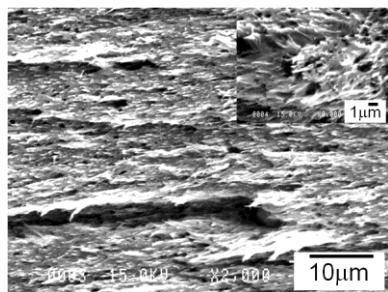


図8 PLA/ベーマイトコンポジットの引張試験後の破断面の SEM 写真

図7より PLA/ベーマイトコンポジットの破断面は、破断面の端部はベーマイトと樹脂が良く密着し、ベーマイトが剥離している様子は見られないが、中心部の破断面には抜けたような跡が若干見られ、破壊の際、ベーマイトが樹脂から剥離していることがわかる。破断面のベーマイトは、破断面に対し直交し配向していることがわかる。引張試験後の破断面(図8)は、ベーマイトと樹脂が良く密着し、さらにベーマイトが破断面に対し直交し、PLA 中のベーマイトは配向している。以上のことから、樹脂中のベーマイトが配向して引張・曲げ強度が向上するが、衝撃強度を改善するためには、さらなる密着性の向上と添加するベーマイトの繊維長やアスペクト比を考慮する必要がある。

#### 4.まとめ

熱的・機械的特性に優れ、かつ植物度の高いバイオマスプラスチック複合材料の開発を目指し、PLA/PE アロイの検討を行った。さらに、無機フィラーであるベーマイトに表面処理をし、それらを PLA に添加した PLA/ベーマイトコンポジットの物性評価を行い、無機フィラーと樹脂との親和性について調べた。その結果、以下の知見を得た。

- 1) PLA のアロイの物性は、一緒に混練する樹脂の物性が大きく寄与することが示唆された。
- 2) PLA 単体では堅くてもろいため、用途が限られているが、PLA/PE=30/70 (wt/wt) の場合は、PE 単体

の物性値とほとんど変わらないため、PE 代替樹脂として十分使用可能である。

- 3) PLA/ベーマイトコンポジットの物性値は、PLA 単体よりも向上したが、荷重たわみ温度や衝撃強度を上げるには、ベーマイトと樹脂の密着性のさらなる向上とベーマイトの形状を考慮する必要がある。

#### 【謝 辞】

本研究を遂行するにあたり、試料を提供して頂きました河合石灰工業株式会社に深謝します。

#### 【参考文献】

- 1) 富士通ホームページ (技術情報)  
[http://jp.fujitsu.com/group/labs/techinfo/techguide/list/corn\\_page3.html](http://jp.fujitsu.com/group/labs/techinfo/techguide/list/corn_page3.html)
- 2) 隅田ら: 成形加工, 20(1), pp50-53 2008.
- 3) 木村ら, 特願 2004-214496, 2006-02-09.
- 4) 辻ら, 特願 2006-301186, 2008-05-22.
- 5) 豊田通商ホームページ, 2008-9-24. [http://www.toyota-tsusho.com/press\\_past/2008/20080924\\_1.html8](http://www.toyota-tsusho.com/press_past/2008/20080924_1.html8)
- 6) 三菱化学・三菱樹脂グループのフィルム・シートサイト, 2010/12/13  
<http://www.filmsheet.com/topics/59.html?count=topics59>

#### Abstract

The blends of poly (lactic acid) (PLA) / polyethylene (PE) with compatibility agent and poly (lactic acid) (PLA) / boehmite composite were prepared by melt blending to improve heat-resisting properties and mechanical properties of bioplastics. As a result, we were able to obtain the PLA / PE alloy "bioplastic" have the same heat-resisting properties and mechanical property as polyethylene. In addition, it was found that PLA / boehmite could be improved mechanical strength and heat resistance.