

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3報)

丹羽厚至、浅倉秀一

Development of Biomass Plastic Composites with Excellent Thermal and Mechanical Properties (III)

Atsunori NIWA and Shuichi ASAKURA

ポリ乳酸(PLA)成形品の耐熱性および耐衝撃性の向上を目的として、化学気相蒸着(CVD)法により種々の官能基を表面修飾したベーマイトをフィラーとしてPLAに添加・成形し、その諸性質について解析した。表面処理には、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン(D_4^H)、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GPMS)、3-アミノプロピルトリメトキシシラン(APMS)、および(ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシル)トリメトキシシラン(FAS17)を用いた。これらの処理剤で表面処理したベーマイトを5-15wt%添加したPLAを用いて、溶媒キャスト法にてフィルムを作製し、等温・非等温結晶化測定や動的粘弾性、ガスバリア特性を評価した。さらに、 D_4^H やGPMSで表面処理したベーマイト、または未処理のベーマイトをPLAに対して5wt%二軸混練した後、ダンベル型試験片を成形し、力学的・熱的特性についてPLA単体と比較した。その結果、ベーマイトをPLAに5wt%添加して二軸混練して作製した試験片の引張・曲げ強度についてはPLA単体より約10%上昇したが、衝撃強さや荷重たわみ温度には大きな変化は見られなかった。一方、PLAキャストフィルムの等温結晶化測定を行った結果、ベーマイトを添加することで結晶化が促進され、10wt%の D_4^H 処理したベーマイトを添加したものは、PLAが結晶化しにくいと言われる125°Cの高温領域で、結晶化時間がPLA単体に対し約1/6に短縮した。他の表面処理剤でも結晶化が促進されたが、 D_4^H とGPMSで特に顕著な効果が見られた。

1. はじめに

従来の熱可塑性樹脂は石油由来のものが主流であったが、近年環境問題や石油価格の上昇が懸念されるにつれ、植物由来の樹脂原料の開発が盛んになっている。中でもポリ乳酸(PLA)は市販ベースにある植物由来樹脂の一つで、PLAを使用した商品も多く生産されている。PLAは透明かつ剛性が高いが、石油由来樹脂と比較して耐熱性および耐衝撃性に劣るため、用途が限定されている。

PLAの耐熱性の向上には、結晶化度を上昇させることが効果的であり、結晶核剤としてタルクやクレイを添加することで結晶化度を上昇させる試みがなされている。Kolstad¹⁾は、6wt%のタルクを添加することで結晶の密度を500倍に向上させている。また有機修飾したモンモリロナイトを4wt%添加することで結晶化度を50%程度上昇させた例もある²⁾。

一方、プラスチックの耐衝撃性の向上には、微細な空隙を樹脂内に形成させることが有効であると考えられている。鈴木らはポリプロピレン(PP)中に粒径1 μm の炭酸カルシウムをよく分散させることで衝撃強度を向上させている³⁾。また日笠らはPPと相溶性の低いエラストマーを炭酸カルシウムとともに添加することで、耐衝撃性を向上させている⁴⁾。

本研究では、PLAプラスチックの耐熱性および耐衝撃性の向上を目的に、種々の特性を有する官能基で表面処理を行ったベーマイトをフィラーとして添加した場合の諸物性に及ぼす効果について検討した。

2. 実験

2. 1 PLA/ベーマイト複合フィルムの作製

2. 1. 1 フィラーの表面処理

PLAにはテラマック(TE-2000:ユニチカ製)、フィラーには、板状ベーマイト(河合石灰工業(株)製)を用いた。ベーマイトの表面処理は既報⁵⁾と同様に行った。表面処理剤には、環状シランを有する1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン(D_4^H)、エポキシ基を有する3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GPMS)、アミノ基を有する3-アミノプロピルトリメトキシシラン(APMS)、およびトリフルオロメチル基を有する(ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシル)トリメトキシシラン(FAS17)を用い、これらを化学気相蒸着法(CVD)によりベーマイト表面に化学修飾した。CVD法における炉の温度は、 D_4^H およびAPMS処理では80°C、GPMSおよびFAS17処理では100°Cに設定した。表面処理の確認は、 D_4^H およびFAS17の場合は水分散法で、APMSの場合はX線光電子分光装置(XPS, ESCA5400:アルバック・ファイ(株)製)を用いて評価した。XPSの測定は、非モノクロ型MgKa($h\nu=253.6\text{eV}$)を用い、X線源は20mA・15kV、パスエネルギーは71.55eV、測定チャンバー内は $8\times 10^{-8}\text{Pa}$ 、光電子の脱出角度は45度にて測定した。

2. 1. 2 複合フィルムの作製

5wt% PLAのクロロホルム溶液を20mlビーカーに移し、表面処理したベーマイトをPLAに対して5-15wt%添加した。この溶液をスターラーにて予備攪拌した後、高速ミキサー(フィルミックス40-40型:プライミクス(株)製)を用いて周速30m/sで

180秒攪拌し、ガラスシャーレにキャストした。室温で乾燥させた後、60℃で真空乾燥を行いPLA/ベーマイト複合フィルムを得た。

2. 1. 3 複合フィルムの特性評価

フィルムの熱特性評価には、示差走査熱量測定装置(DSC Q100: ティー・エイ・インスツルメント(株)製)を用いて、等温および非等温結晶化測定⁵⁾を行った。試料には、表面未処理のベーマイト、またはD₄^H、GPMS、APMS、あるいはFAS17で表面処理したベーマイトを5-15wt%添加したPLA複合フィルム、および対象としてベーマイト未添加のPLAフィルムを用いた。等温結晶化測定は、フィルムサンプルを最初に10℃/minで200℃まで昇温した後5分間保持した。次に所定の温度(95、105、115、125℃)まで40℃/minで急冷し、保持中に生じる発熱ピークまでの時間を、その温度での半結晶化時間とした。非等温結晶化測定は、10℃/minで200℃まで昇温して5分間保持した後、1℃/minで冷却し、発熱挙動を観察した。

動的粘弾性評価にはレオバイブロン(DDV-25FP:(株)オリエンテック製)を用いた。試料は等温結晶化測定と同じものを用い、引張モード、30-150℃の温度範囲で、10Hzの周波数でひずみを与えたときの貯蔵弾性率(E')、損失弾性率(E''), 損失正接(tanδ)を評価した。

フィルムの酸素ガスバリア性は、ガス透過率測定装置(GTRテック(株)製)を用いて評価した。測定温度を40℃、試料にかかる圧力差を113cmHgとし、測定時間は5分及び10分行い、各々の透過率の平均値を求めた。

2. 2 PLA/ベーマイト複合試験片の作製

2. 2. 1 フィラーの表面処理

フィラーには針状ベーマイトを、表面処理剤はGPMSとD₄^Hを用い、2. 1. 1と同様に表面処理を行った。

2. 2. 2 複合試験片の作製

PLAとベーマイトの混練は、L/D=30の二軸混練押出機(PCM-45: 池貝鉄工(株)製)を用い、ノズル温度200℃、スクリー回転数200rpm、吐出量30kg/hの条件で行った。次に、複合樹脂の特性を評価するため、射出成形機(SG75 SYCAP-MIV: 住友重機械工業(株)製)を用い、ノズル温度200℃、金型温度25℃でダンベル型試験片(JIS K 7162 1A型多目的試験片)を作製した。

2. 2. 3 複合試験片の特性評価

樹脂中のフィラー含有量を測定するため、JIS K 7250-1に従い灰分重量測定を行った。

引張・三点曲げ試験は、オートグラフ(AG-10TB:(株)島津製作所製)を用いて行った。引張試験はJIS K 7161に従い、つかみ具間距離115mm、引張速度10mm/minにて行い、最大引張応力を引張強さとした。三点曲げ試験はJIS K 7171に従い、支点間距離64mm、荷重速度2mm/minにて行い、最大曲げ応力を曲げ強さとした。両試験はn=3で行った。

シャルピー衝撃試験は、JIS K 7111-1に従い衝撃試験機(ZWICK社製)を用い、支点間距離62mm、ノッチはタイプAにて行った。試験数はn=2で行った。

荷重たわみ温度測定は、JIS K 7191に従い、荷重たわみ温度(HDT)試験装置(3M-2:(株)東洋精機製作所製)を用い、曲げ応力は0.45MPaにて行った。試験数はn=2で行った。

動的粘弾性(DMA)の評価は、2.1.3と同様に行った。

3. 結果及び考察

3. 1 フィラーの表面処理

D₄^H処理ベーマイトを水に分散したところ、水に浮遊するのが観察された(図1)。FAS17処理ベーマイトでも同様の現象が確認された。またXPS分析の結果、APMS由来と考えられる窒素やケイ素といった元素がAPMS処理ベーマイト中に確認された(図2)。以上の結果より、ベーマイトはこれらの表面処理剤により表面処理されているものと判断した。

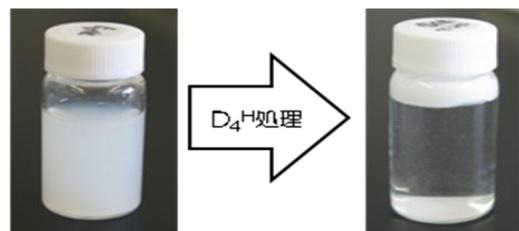


図1 水分散法によるD₄^H処理ベーマイトの表面処理の確認

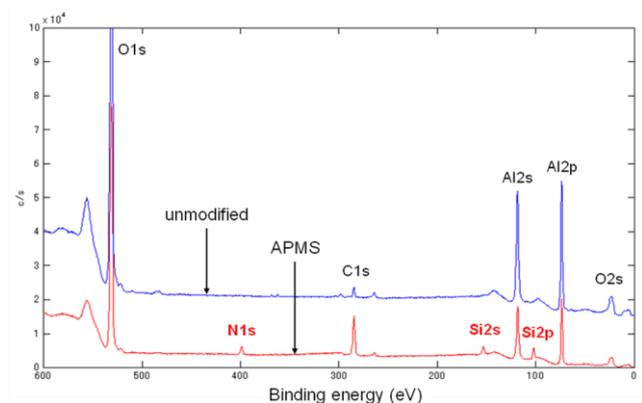


図2 XPSによるAPMSベーマイトの元素分析

3. 2 複合フィルムの特性評価

図3にPLAにそれぞれの表面処理を行ったベーマイトを10wt%添加した複合フィルムの、95-125℃でのそれぞれの半結晶化時間を示す。どのPLA複合フィルムも105℃付近で最も半結晶化時間が短い傾向にあった。またPLA単体では結晶化しにくい125℃の高温温度域において、ベーマイト添加による結晶化速度の向上が見られた。さらにベーマイト表面に処理を加えることで結晶化速度は促進されるが、特にD₄^H処理ベーマイトを添加したフィルムでは、PLAの半結晶化時間に対して約6倍短縮することが示された。

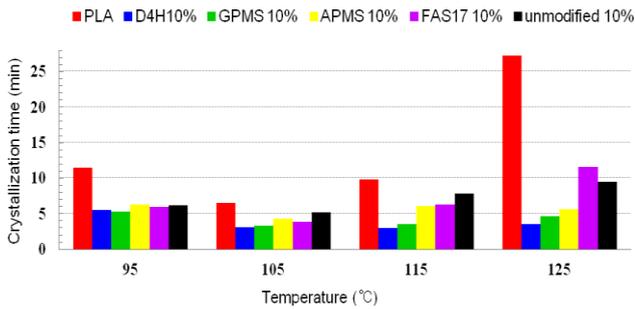


図3 各PLA複合フィルムの結晶化速度(等温結晶化測定)

次に、図4にPLAに10wt%の表面処理ベーマイトを添加した複合フィルムを、一度200°Cで溶融させた後1°C/minで冷却したときの結晶化ピークの様子を示した。PLA単体では109°C付近にピークを有するのに対し、D₄^H処理ベーマイトを添加することで123°C付近とおよそ15°C程度高温側にシフトした。またGPMS処理ベーマイトでは116°C付近、FAS17処理および未処理ベーマイトでは112°C付近にピークを示した。

以上の等温結晶化・非等温結晶化測定の結果より、未処理・表面処理ベーマイト5種類のうち、D₄^H処理ベーマイトにおいて、最もPLAフィルムの結晶化が促進されることが明らかとなった。ベーマイト表面の官能基の違いによりPLAと親和性は異なると考えられるが、フッ素系官能基のFAS17で表面処理したベーマイトは結晶化に対する効果は小さかったことから、結晶化の促進にはベーマイトが親水か疎水性かの違いだけでなく、PLAの持つ官能基とベーマイト表面の官能基の関係に起因すると思われる。

続いて、図5に複合フィルムの動的粘弾性測定の結果を示す。本測定ガラス転移温度を示すtanδの変曲温度は、PLA単体の65.5°Cと比較してFAS17処理ベーマイト添加で68.6°C、D₄^H処理ベーマイト添加で72.0°Cを示した。よってFAS17およびD₄^H処理ベーマイトをフィラーに用いることはPLAの耐熱性向上に有効であると考えられる。

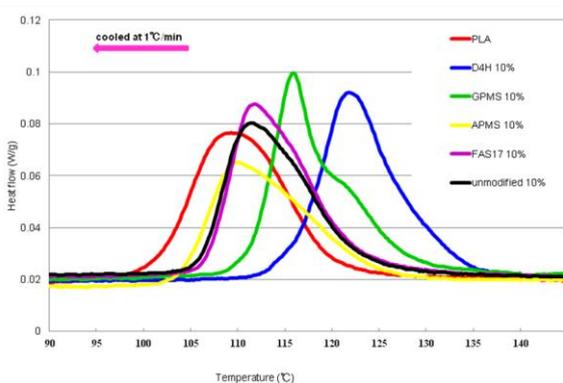


図4 各PLA複合フィルムの結晶化速度(非等温結晶化測定)

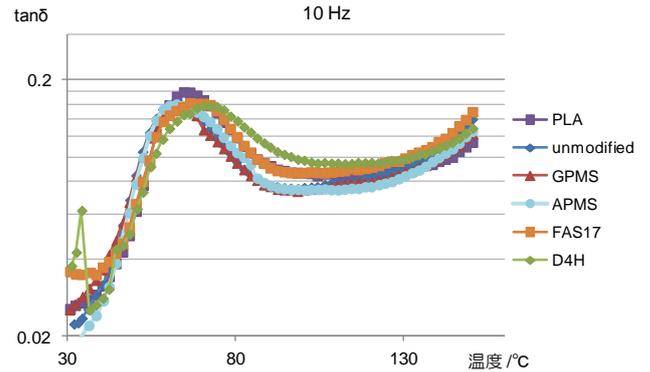


図5 各PLA複合フィルムの動的粘弾性

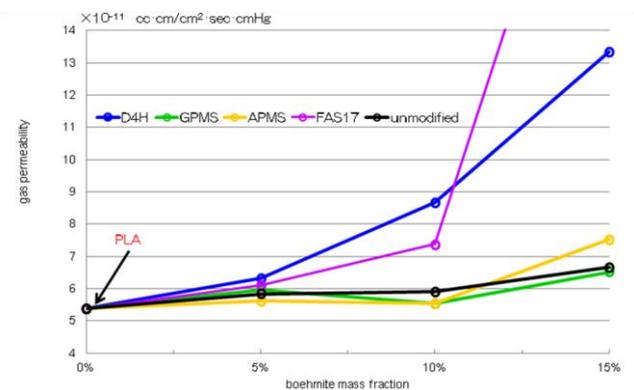


図6 各PLA複合フィルムのガス透過率

図6に複合フィルムの酸素ガス透過率を示す。未処理およびGPMS処理ベーマイトではいずれの添加量においてもガス透過率に変化は見られなかったが、D₄^HおよびFAS17処理ベーマイトでは添加量が増えるにつれてガス透過率が増加し、つまりガスバリア性が低下することが確認された。このことは、未処理、GPMSおよびAPMS処理ベーマイトはPLAとの親和性が高いため、PLA-フィラー界面で空隙がほとんど形成されないが、D₄^HおよびFAS17処理ベーマイトではPLAとの親和性が低いため、界面に酸素ガスの漏出する空隙が生じやすくなるためであると考えられる。

3.3 複合試験片の特性評価

ダンベル型試験片について各物性評価を行った結果を表1に示した。灰分重量測定において、フィラーを添加した3種のPLAについては、ベーマイト由来と考えられる約4.7%の灰分増が認められた。尚、PLA単体で微量の灰分残渣が認められたのは、原料のPLA中に最初から無機系の結晶核剤が添加されているためであると考えられる。

引張および曲げ強さにおいて、フィラーを添加した3種のPLA複合材試験片は、PLA単体のものと比較して各々約10%向上した。またシャルピー衝撃強さはPLA=GPMS>D₄^H>未処理の順であった。一般的に、ベーマイトを添加すると剛性は向上するが靱性は低下すると考えられており、本結果でも

未処理ベーマイト添加では同傾向を示しているが、表面処理により衝撃強さの低下を改善できる可能性が示唆された。

PLA複合試験片のHDTについては、ベーマイト添加による向上は見られなかった。同様に、DMAによるガラス転移温度にも大きな差は見られなかった(図7)。複合フィルムにおける知見との相違について、フィルムの作製ではフィルミックスを用いてベーマイトを分散させたが、試験片の作製は二軸混練によって行ったため、分散不良でベーマイトが凝集し、フィラーとしての効果が十分に現れなかったものと考えられる。実際、大川ら⁶⁾の報告によると、フィルミックスを用いて、GPMS処理したベーマイトおよびクロロホルムに溶解させたPLAを分散させ、これをマスターバッチとしてPLAペレットと二軸混練・成形したものを評価した結果、引張り・曲げ強さは約20%上昇し、HDTもPLA単体より約4℃上昇した。今回の研究で、GPMS以外にD₄^H処理の有用性が分かったため、同様にフィルミックスを用いた方法で試験片を作製することで、HDTの向上だけでなく、PLAとベーマイトの界面にできる空隙によって衝撃を緩和し、衝撃強さの向上も期待できる。今後は、表面処理した官能基の違い、試験片の作製方法の違いによるPLAとベーマイトの界面の様子を観察し、熱的・機械的特性との因果関係について評価する予定である。

表1 各PLA複合材試験片の物性

	灰分/%	引張強さ /MPa	曲げ強さ /MPa	衝撃強さ /kJ m-2	荷重たわみ温度 /℃
PLA	0.014	65.7	84.9	2.63	54.9
未処理	4.714	69.3	91.5	2.16	56.0
D4H	4.740	69.8	92.3	2.49	55.3
GPMS	4.819	71.0	92.5	2.66	55.5

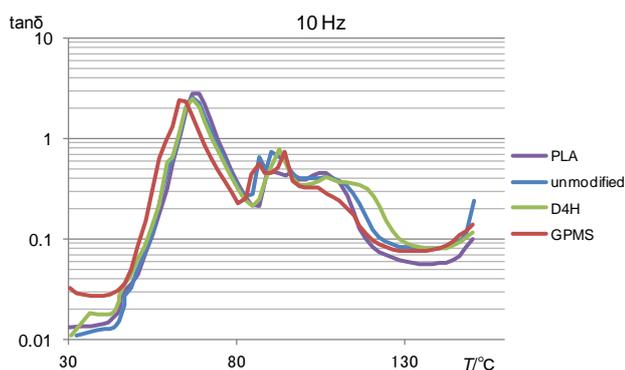


図7 各PLA複合材試験片の粘弾性特性

4. まとめ

種々の化合物で表面処理したベーマイトをフィラーとして添加し成形したPLAプラスチックの諸性質について解析した。その結果、D₄^H処理ベーマイトを10wt%添加したPLA複合フィルムでは、結晶化時間の短縮が認められた。一方、同ベーマイトを同量添加し二軸混練して成型した複合試験片では、結晶化時間の短縮は認められなかった。

【謝 辞】

本研究を実施するにあたり、研究内容にご助言いただきました岐阜大学工学部の土田亮教授、高橋紳矢助教に厚く御礼申し上げます。

【参考文献】

- 1) Kolstad JJ, *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, pp.1079-1091, 1996
- 2) Nam JY *et. al.*, *Macromolecules*, 36, pp.7126-7131, 2003
- 3) Suzuki, H.; Ishikawa, M. *Proc. Jpn. Soc. Polym. Proc. Symp.* 13, pp.79, 2005
- 4) Hikasa, S *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 114, pp.919-927, 2009
- 5) 浅倉, 岐阜県産業技術センター研究報告, 7, pp.1-3, 2012.
- 6) 大川ら, 岐阜県産業技術センター研究報告, 6, pp.12-15, 2011.

Abstract

In this study, we examined thermal and mechanical properties of PLA/surface-modified boehmite composites. We used organic silane coupling agents (D₄^H, GPMS, APMS or FAS17) as surface modification agents for boehmite. PLA/boehmite composite films showed different crystallization time in isothermal conditions depending on the surface functional groups. In non-isothermal condition, the crystallization peaks were also shifted to higher temperatures in presence of D₄^H modified boehmite. According to observations of the O₂ gas permeability, D₄^H increase in proportion to filler contents.