

生分解性プラスチックの改質に関する研究

中野 欽章* 門井 英雄* 小熊 広之*

Studying for reforming of biodegradability plastic

NAKANO Yoshiaki*¹, KADOI Hideo*², OGUMA Hiroyuki*³,

抄録

生分解性プラスチックであるポリ乳酸にフィラーとしてセルロース、架橋助剤としてTAIC（トリアリルイソシアヌレート）を添加し、電子線照射を行うことで熱的物性の変化と耐熱性の向上について検討した。電子線照射を行う場合、TAICを添加することでポリ乳酸に橋架けが起こり、耐熱性が向上することを確認し、さらにセルロースを複合化した場合を含めた電子線照射効果の傾向がわかった。また、この傾向をポリ乳酸を用いたアロイ成型品に応用し、柔軟性と耐熱性を付与した生分解性成型品を作製することができた。

キーワード：生分解性プラスチック，電子線照射，橋架け，分解

1 はじめに

生分解性プラスチックは、使用後は土壤に埋めるだけで自然に還るプラスチックを売りに、近年頭角を現しつつある。さらに、植物性資源から作ることができるため、炭素循環上で収支がない、いわゆるカーボンニュートラルに寄与することで地球温暖化などの環境問題に優しい素材と言われている。生分解性プラスチックの中でも、ポリ乳酸（以下、PLAと記）はトウモロコシやデンプンなどから生産できるが、コストの問題が指摘されることが少なくない。しかしながら、この問題についてポリ乳酸の生産で世界一を誇る米国のカーギルダウ(株)は、日本等の樹脂メーカーと提携しながら大量生産プラントを建設中であり、完成すればコストの問題も相当低減されるものと思われる。

PLAの場合、強度はPP（ポリプロピレン）並と言われながらも耐熱性、耐衝撃性に劣ると言われており、現在までに様々な方法が検討されている。

特に天然系素材のケナフを添加し、携帯電話やパソコンの筐体に使う例が増えてきた。また2005年に催行された愛知万博では食品用トレイ等で生分解性プラスチックが利用されている。

ところで、一般に高分子に電子線照射（以下EB照射と記）を行うと橋架けまたは分解の効果があるとされている¹⁾。当センターでは、以前PLAにEB照射を行い橋架けの検討を行ったが、分解型であると推察され当時は効果がないものとされていた²⁾。一方、（独）日本原子力研究開発機構はPLAに架橋させるための添加剤を加え、EB照射を行うことで、透明性を維持しながらも耐熱性を向上する技術を開発した³⁾。

そこで、PLAおよびその複合体におけるEB照射効果を耐熱性、化学分析の観点から改めて検討した。

2 実験方法

2.1 試料

使用したPLAは、(株)ユニチカ製テラマックTE-1000である。またセルロースは40 μ mの織

* 生産技術部

維を使用し、アロイには石油系生分解性プラスチックのエコフレックス (BASF ジャパン製、以下EFと記) を用いた。架橋助剤としてTAIC (トリアリルイソシアヌレート、日本化成(株)製 WH-60) を使用した。

2.2 成形

ポリ乳酸を中心とした以下の試料について、はじめにラボプラストミルで混練を行った。(200℃、10min) 次に圧縮成形機で圧縮成形を行い、板状のサンプルを作製した。

表1 調製したサンプルとその割合

	PLA	セルロース	TAIC	EF
試料1	100	0	0	0
試料2	100	0	3	0
試料3	100	5	0	0
試料4	100	5	3	0
試料5	100	10	3	0
試料6	60	0	0	40
試料7	60	0	3	40

2.3 電子線照射

試料のEB照射は(独)日本原子力研究機構高崎研究所で行った。照射条件は20,50,80kGyとした。以下、サンプル名は「試料 No. - EB照射量」と記す。

2.4 構造分析

試料の構造分析には、赤外分光光度計 (FT-IR) を用いた。使用した同機は(株)パーキンエルマー製 Spectrum2000、測定方法は顕微ATR法で行った。

2.5 ゲル分率

照射サンプルの橋架け度合いを見るために、ゲル分率の測定を行った。橋架けが起これば、ポリ乳酸は良溶媒であるクロロホルムに対しゲル化して不溶になる。この割合をゲル分率とした。

2.6 熱分析

試料の熱分析はDSCについて行った。測定装置は(株)リガク製 DSC-8230 である。室温から200℃の間で昇温速度10℃/min、降温速度5℃/minで測定した。

2.7 耐熱性試験

耐熱性試験は、(株)リガク製 TMA-8310 のペネ

トレーション法で検討した。昇温速度は5℃/minで行った。TMAは温度上昇に伴う試料の膨張や収縮を見る装置である。測定は試料が軟化し、十分に変位するまで行った。

3 PLA+セルロース系のEB照射効果

3.1 構造分析 (FT-IR)

はじめに、試料1,2について、EB照射による構造の変化をFT-IRで測定した。結果を図1,2に示す。

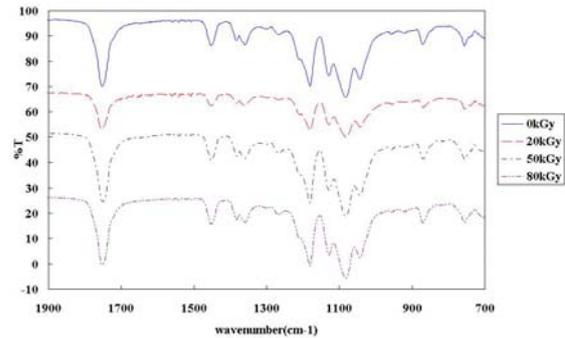


図1 試料1のFT-IRスペクトル

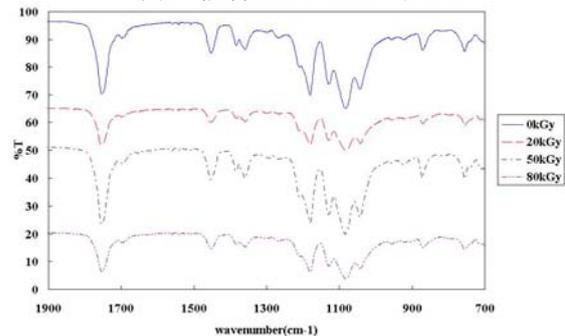


図2 試料2のFT-IRスペクトル

これらの図より、FT-IRでは電子線効果によるPLAの構造変化を見ることは困難であった。

3.2 ゲル分率

ゲル分率の測定を各試料で行った。図3は試料1,2のゲル分率である。このように、PLA単体ではEB照射で橋架けは起これば、TAICを添加した試料においてゲル化が進行し、PLAとTAICで橋架けが起これていることを確認した。

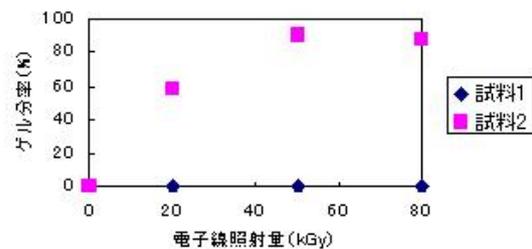


図3 試料1,2のゲル分率

また、セルロースを混練させた試料3,4,5について図4に示す。

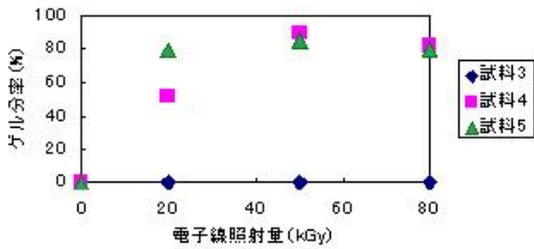


図4 試料3, 4, 5のゲル分率

これより、セルロース自身もEB照射において橋架け効果はないことを確認した。また、セルロースを混練してもTAICによりPLAとの橋架けが行われており、さらに試料5ではゲル分率が低EB照射量においても高くなることがわかった。セルロースは、EB照射には関与しないものの、PLAとTAICの橋架けを間接的に補助していると考えられる^{4),5)}。

3.3 耐熱試験

2.7の方法に従い、耐熱性試験を行った。図5,6は試料1,2のTMA曲線である。図5は、PLAがガラス転移温度(61~65℃)を超えた後に軟化が始まり、ある程度収縮する。その後融点に伴い2回目の軟化が起こっている。このように、EB照射によってPLAの軟化に伴う変位量が大きくなることから、PLAはEB照射によって劣化していると考えられる。

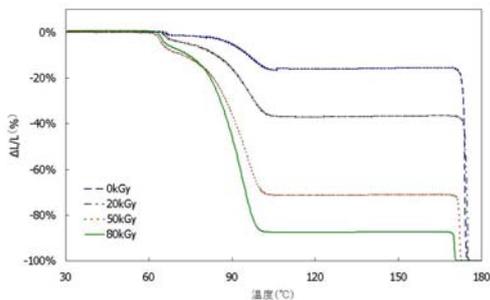


図5 試料1のTMA曲線

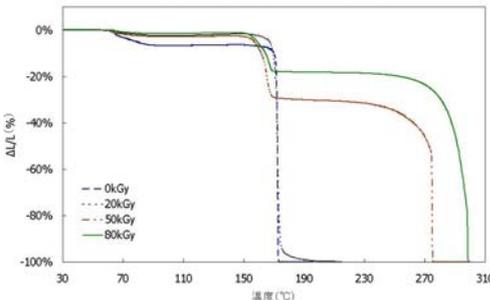


図6 試料2のTMA曲線

一方、図6はTAICの添加によりガラス転移後の軟化による収縮が抑えられ、50kGy以上になると融点以上になってもある程度の変位で保持していることがわかる。この段階はゲル化の進行と関わりがあると考えられ、最後の収縮については、橋架け状態の熱分解であると見られる。最終的に2-80では300℃近くまで存在していたことが見てとれる。

また、試料3のTMA曲線を図7に示す。

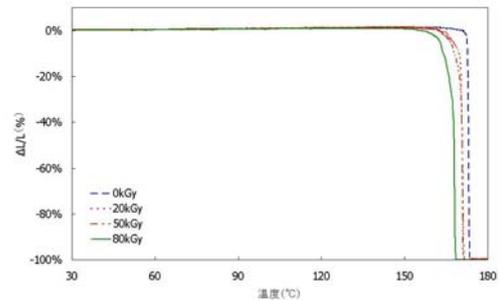


図7 試料3のTMA曲線

この系では、3.2の結果よりゲル化はしていないことがわかっているが、PLAのガラス転移に伴う変位は見られず、融点近傍になって初めて変位が起こっている。これは、セルロースが物理的に絡み合っていることによるものと考えられ、PLA成型品の耐熱性を上げている。3-0が最も高い温度まで保持されており、EB照射量が多くなるとPLAもセルロースも劣化型に作用し、軟化する温度が低くなっていることがわかる。そこで図8のように、同じセルロースの添加量でもTAICが加わった試料4では、PLAとTAIC間の橋架けによってさらに耐熱性が上がった。

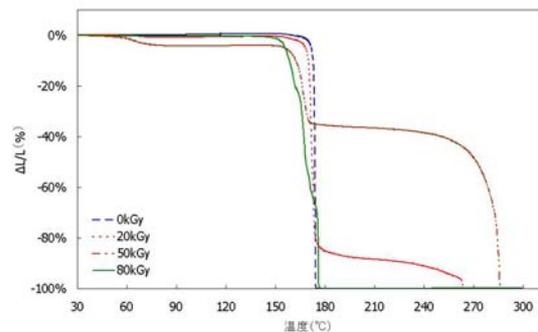


図8 試料4のTMA曲線

この系では、4-20において20%程度ではあるが融点以降も残っており、2-20よりも耐熱の点

において上回っている。表2に $\Delta L/L$ が-5%に達する温度をまとめた。セルロースを10%加えた試料5は5-50,5-80において300℃近くまで変位が抑えられており、耐熱性がさらに向上した。

表2 耐熱試験結果

	EB照射量(kGy)			
	0	20	50	80
試料1	89.6	74.0	64.8	66.1
試料2	78.5	167.2	156.9	158.9
試料3	172.5	167.5	166.5	162.8
試料4	171.7	168.3	155.4	155.7
試料5	172.2	172.1	295.2	299.3

3.4 熱分析測定 (DSC)

各種サンプルについて、DSCによる測定を行った。電子線照射におけるこれらの熱的物性の差から橋架け効果を見た。まず、図9,10に試料1,2の融解ピーク温度、融解熱について、EB照射量による変化を示す。

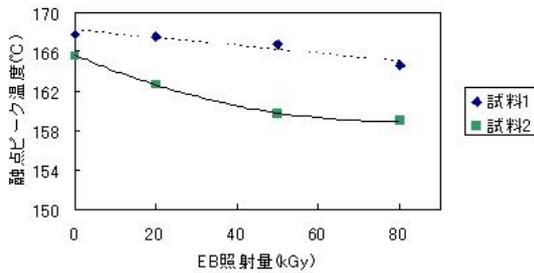


図9 融点ピーク温度の変化

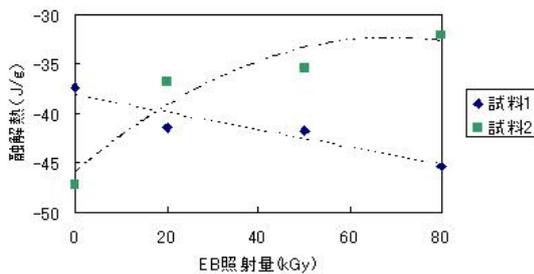


図10 融解熱の変化

両試料ともに融解ピーク温度は低温度側へシフトしていることがわかる。また、融解熱は分解型の試料1では絶対値の増大方向へ、橋架け型の試料2では逆に減少方向へシフトしていることから、橋架けと分解の効果について識別することができる。

また、降温測定において結晶化ピークを見るとさらに明確な差が現れた。図11,12にそれぞれ試料1,2の結晶化ピーク近傍のDSC曲線を示す。

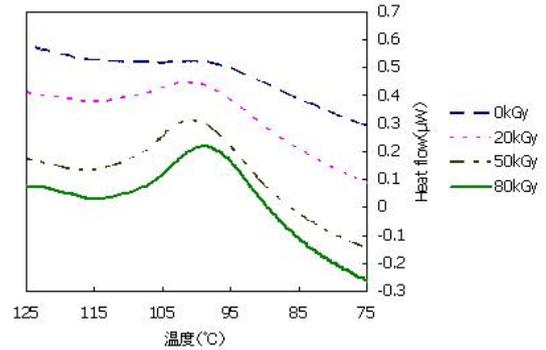


図11 結晶化温度近傍のDSC曲線(試料1)

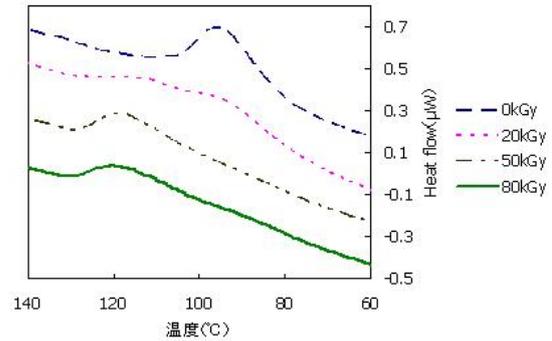


図12 結晶化温度近傍のDSC曲線(試料2)

このように、電子線に対して分解型の試料1では結晶化ピークははっきりわかるのと対照に、橋架け型の試料2では結晶化温度が高温側にシフトし、かつその形が崩れていることがわかった。

4 PLA+EF系への応用

以上の結果をもとに、PLAと石油系生分解プラスチックであるEFとを混練し、同様の効果が得られるか検討した。EFは、単体では主にフィルムとして使用されており、柔軟性はPE以上であるが耐熱性は著しく弱い。

2.2のとおりで作製した試料6,7をDSCで測定した。図13に融解熱の変化を示す。また、図14は試料7の結晶化ピーク付近のDSCである。このように、図12と同様の傾向が得られていることが見てとれる。

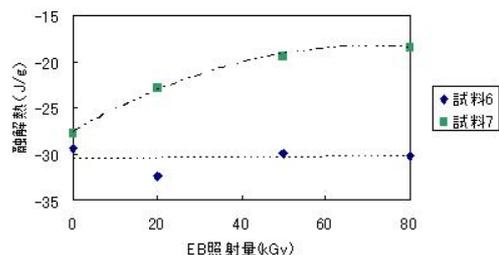


図13 融解熱の変化

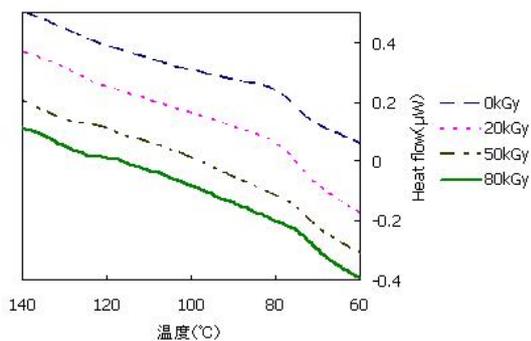


図14 結晶化温度近傍のDSC曲線(試料7)

5 まとめ

(1) TAICの添加による電子線照射効果

従来から知られていた PLA+TAIC の系にセルロースを添加し、熱的に安定した成型品が得られた。また PLA+EF の系についても TAIC の添加は有効であった。

(2) セルロースの電子線照射

電子線では分解型であるセルロースについて TAIC による電子線照射効果を検討した。傾向として、セルロース単体では橋架けとしての効果を得ることは困難であるため、今後はセルロース誘導体等で引き続き検討を行っていく。

(3) リサイクルの適用

再生プラスチックのリサイクルには、多量のエネルギーが必要でありながら物性は低下するため、本研究の手法を応用できると考えられる。

本研究のような手法は、生分解性プラスチックにとどまらず、汎用プラスチックでも活用できると考えられる。今後、廃棄物利用の面からも検討していく必要がある。

6 謝辞

最後に本研究を進めるにあたり、試料の電子線照射および御指導をいただきました(独)日本原子力研究開発機構吉井文男様に深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 高分子学会：放射線高分子化学,地人書館,(1966)91-93
- 2) 井上英之他：機能性プラスチックの改質に関

する研究,埼玉県産業技術総合センター研究報告,第1巻,(2003)232-235

3) 長澤尚胤：放射線照射によるポリ乳酸の耐熱性改善,日本接着学会誌,41-10,(2005)

4) 幕内恵三：ポリマーの放射線加工,ラバーダイジェスト,(2000)34-43

5) J.Z.Sun, Y.F.Zhang, H.Wang, X.Zhang, W.W.Zhao: Proc.5th China-Japan Bilateral Symposium on Radiation Chemistry,(1991)19