

バイオマスプラスチックの物性向上に関する研究

大山 雅寿*

OYAMA Masatoshi*

要旨 可塑剤の添加によるポリ乳酸とセルロースナノファイバーを複合した材料の耐衝撃性改善の可能性を調査した。可塑剤を添加しない複合材料はノッチ加工による耐衝撃性の低下が大きく、この挙動は複合材料中の繊維濃度増加に伴う樹脂との接触面積変化によるものであることが示唆された。また、可塑剤を添加すると、凝集塊の生成による耐衝撃性の変化が観測された。ここに有機過酸化物を加えると、耐衝撃性の挙動が変化した。これは、ポリ乳酸との反応物とセルロースナノファイバーの相溶性に起因する可能性があるものと考えられた。

1 緒言

大気中の温室効果ガスの増加に端を発する気候変動によって引き起こされる種々の自然災害は、地球上の様々な場所で発生している。これは既に滋賀県においても看過できないものであって、猛暑や豪雨、大雪に伴う社会インフラ等の損害のほか、琵琶湖環境への悪影響が確認されている。このような状況を踏まえ、現在、カーボンニュートラルに向けた様々な取組が世界中で推進されている。このカーボンニュートラルへの取組をプラスチック材料開発の観点から達成する手段として期待されているものが、持続可能なバイオマス原料から製造される各種素材である。その一つであるバイオマスプラスチックは、バイオマスが作られる際に二酸化炭素を取り込んでいることから、大気中の温室効果ガスに与える影響が無いとみなされている。現在、石油原料から製造された従来のポリオレフィンやポリエステル等と同様の構造を持つバイオマスプラスチックのほか、生分解性を併せ持つバイオマスプラスチックが開発、上市されている。とりわけ、生分解性バイオマスプラスチックであるポリ乳酸(以下、「PLA」)はバイオマス資源からの工業生産方法も確立されている材料であって、近年問題となっている環境残留プラスチックの削減にもつながることから、非常に注目度が高い。また、同じく生分解性を持つバイオマス素材であるセルロースナノファイバーについても、実用化に向けた開発が加速している。セルロースナノファイバーは木材から製造であって、物理的特性が非常に高い材料である。その市場規模は順調に拡大しつつあるものの、用途の一つとして期待されるフィラーとしてプラスチック材料と複合化するにあたっては、耐衝撃性の低下、とりわけノッチ加工による耐衝撃性の低下が問題となり、構造部材としての期待が極めて高いものの、その実用化展開が漸近的となっている。

現在までに、PLAの耐衝撃性の改善には様々な手法が検討されてきた¹⁾。そのうちの一つである可塑剤の添加については、PLA分子鎖の運動性を高めることで衝撃時の変形に追随させ、その際のエネルギー損失によって耐衝撃性

を高めるものである。これまで様々な可塑剤に対してその効果が検証されてきた^{2)~4)}ものの、PLAとセルロースナノファイバーを複合した材料について、可塑剤による効果を検討した報告は少ない。また、有機過酸化物であるジクミルパーオキシドはPLAの改質に用いられている材料であって、他のポリマーやフィラーとの界面接着性向上に用いられている^{5)~9)}。DCPによって可塑剤との親和性が向上すると、可塑剤の効果を引き上げることが期待できる。

そこで、本研究では、PLAとセルロースナノファイバーの複合材料の耐衝撃性を改善する方法として、可塑剤およびジクミルパーオキシドの添加が複合材料に与える影響を調査したので、これを報告する。

2 実験

2.1 材料

PLAとして「Ingeo Biopolymer 4032D」(NatureWorks LLC製、MFR=7g/10min(210°C, 2,16kg))を用い、セルロースナノファイバーは大ガスケミカル(株)より提供された「FLCeF-PLAMB」を用いた(以下、含有されているセルロースナノファイバーをFLCeFと表記する)。また、可塑剤は「DAIFATTY-101」(大八化学工業(株)製)を、添加剤としてジクミルパーオキシドである「パークミルD」(日油(株)製)を使用した。

2.2 射出成形

循環型バッチ式混練機(Xplore Instruments BV製「MC15HT」)によりヒータ温度200°C、スクリュウ回転数100rpm、処理時間10分の条件で、各材料を所定の割合になるように投入して混練した後、射出成形機(Xplore Instruments BV製「IM12」)を用いてダンベル形状試験片(JIS K7161-2-1BA準拠)および短冊状試験片(JIS K7139準拠)を作製した。射出条件はシリンダー温度200°C、金型温度40°C、射出圧力6MPa、保圧7MPa、成形時間20sとした。なお、PLAおよびFLCeF-PLAMBについては実験直

* 有機材料係

前まで熱風乾燥機を用いて80°Cで10時間以上乾燥させた。

2.3 物理特性評価

射出成形機を用いて作製した短冊状試験片の一部に(株)安田精機製作所製「No.189 PNCA」を用いて深さ2mm、角度45°のVノッチ加工を行った。この試験片に対し、(株)東洋精機製作所製「Model 611」を用いてシャルピー衝撃試験を行った。なお、衝撃試験は温度23°C、湿度50%RHに調整された恒温恒湿室内で行い、試験片をこの温湿度条件で48時間以上静置した上で実施した。試験後の破断面観察にはマイクロスコープ((株)キーエンス製「VHX-6000SP」)を用いた。観察倍率は30倍(ノッチ加工無し)および50倍(ノッチ加工有り)とした。

2.4 熱分析評価

射出成形時に発生したランナーの一部を切り出し、示差走査熱量計(DSC)(TA Instruments製「DSC 2500SR」)を用いて、窒素雰囲気下、昇温速度10°C/minで測定を行った。なお、射出成形時の熱履歴を除去するため、始めに200°Cまで急速昇温して3分間保持後、-50°Cまで急冷してから測定を行った。試料重量は概ね8mg程度となるように切り出し、測定は標準アルミニウムパンを用い、リファレンスとして空のアルミニウムパンを使用した。

2.5 動的粘弾性測定

TA Instruments製「Q850」を用いて、動的粘弾性(貯蔵弾性率 E' 、損失弾性率 E'' 、損失正接 $\tan\delta$)の周波数及び温度に対する依存性を評価した。短冊状試験片を長手方向の半分に切断して長さ約40mmとし、シングルカンチレバーモードにて昇温速度1°C/min、歪0.02%の条件で25°Cから150°Cまで昇温し、0.2Hz、1Hz、5Hz、10Hz、50Hz、100Hzのデータを取得した。ガラス転移点における活性化エネルギーの算出には、各周波数における $\tan\delta$ ピークを採用した。

2.6 成分分析

可塑剤(以下、「Plz」)およびジクミルパーオキサイド(以下、「DCP」)がPLA構造へ与える影響を調べるために、これらを加えて成形した材料について、クロロホルム(富士フィルム和光純薬(株)製、GPC用、再生品)に概ね10wt%程度となるように溶解後、エタノール(富士フィルム和光純薬(株)製、特級)を貧溶媒として再沈殿を行い、吸引る過後、乾燥させた。乾燥した試料についてFT-IR(PerkinElmer製「Spectrum3」)を用いて測定を行った。ジグはダイヤモンド結晶の1回反射ATRを用い、分解能4 cm^{-1} 、積算回数4回とした。

また、この再沈殿後の試料に対して、GPC(Malvern Panalytical製「OMNISEC RESOLVE・REVEAL」)による分子量測定を行った。カラムは東ソー(株)製「TSKGEL SuperHM-M」を2本直列に連結して用い、溶媒はクロロホルム(富士フィルム和光純薬(株)製、GPC用)、流速0.6ml/min、カラム温度40°C、標準試料をポリスチレン

(Waters製、 $M_w(\text{peak})=105,560$ 、 $M_w/M_n=1.02$)とし、光散乱検出器は7°と90°の2角度のものを用いた。

3 結果および考察

3.1 FLCeF濃度が耐衝撃性に与える影響

PlzやDCPの影響を調査するにあたり、まずFLCeFの濃度が耐衝撃性に与える影響を調べた。FLCeF濃度を変化させたときの、衝撃エネルギーをFig. 1に示す。ノッチ加工有りの場合、FLCeFの添加量1wt%で一旦底を打つものの、10wt%まで濃度を上げると衝撃吸収エネルギーは大きく低下する。一方で、ノッチ加工無しの場合、FLCeFの添加量に対する明確な傾向は見られなかった。ノッチ加工を加えることによる耐衝撃性の変化を明確にするために、ノッチ加工有りのエネルギーをノッチ加工無しのエネルギーで除したグラフをFig. 2に示す。PLA単体と比較して、FLCeF濃度が10wt%では概ね60%程度比率が低下していることから、PLA/FLCeFのノッチ感度は高く、FLCeFが過剰になると耐衝撃性が著しく低下することが分かった。一方

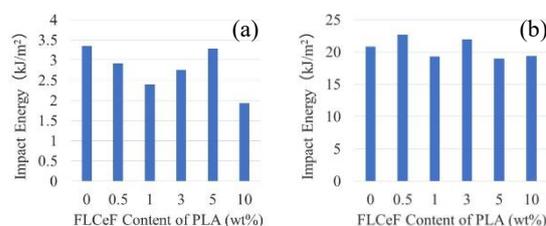


Fig. 1 Charpy impact energy of PLA/FLCeF composites.

(a): notched, (b) : unnotched

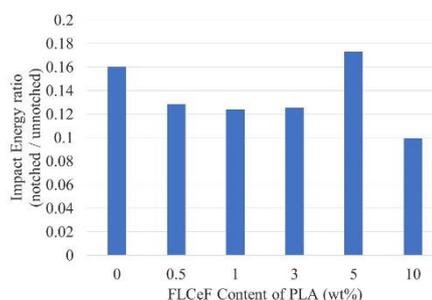


Fig. 2 Impact energy ratio of PLA/FLCeF composites.

(notched / unnotched)

で、FLCeF濃度が1wt%で底を打って5wt%で極大となる理由について、動的粘弾性測定による活性化エネルギーからこの現象の調査を行った(Fig. 3)。すると、FLCeF濃度と共に直線的に増加した活性化エネルギーは3wt%で頭打ちとなり、それ以降は増加しなかった。FLCeFが界面においてPLAの分子鎖運動を拘束する効果¹⁰⁾を考慮すると、3wt%よりも高い濃度では両者の接触が増加していない、つまり、3wt%の濃度でFLCeFはPLA中に十分に均一に分散しており、これ以降の濃度では繊維同士の絡み合いや凝集が増加すると考えることができる。ここで、引張試験の結果(Table 1)を見ると、FLCeF含有量3wt%以上で弾性率が増加し、破断伸びが明確に低下している。FLCeF同士

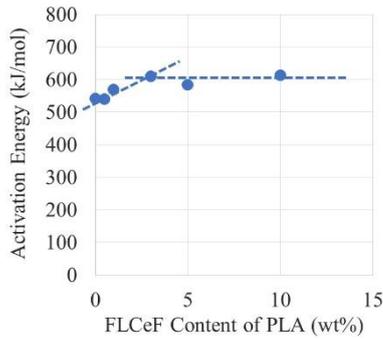


Fig. 3 Activation energy of PLA/FLCeF composites.

Table 1 Mechanical Properties of PLA/FLCeF composites.

FLCeF content (wt%)	Modulus (N/mm ²)	Maximum stress (N/mm ²)	Breaking Strain (%)
0	3745	67.76	4.623
0.5	3931	65.18	5.265
1	3865	63.48	5.337
3	4002	63.37	4.743
5	4158	61.73	4.580
10	4080	61.68	3.687

の絡み合い増加と、それに伴う凝集部の出現による破断と考えると、この結果は先の仮説を支持するものである。これらを踏まえると、FLCeF濃度の増加による繊維同士の絡み合い増加によって耐衝撃性は改善されていくが、過剰量になると出現する凝集部が欠陥のように働き、耐衝撃性が低下するものと考えられる。

3.2 可塑剤が耐衝撃性に与える影響

Plzの添加量を10および20phr、FLCeF濃度を5、10wt%としたときの衝撃試験の結果(ただし、FLCeF 5wt%, Plz 20phrは未測定)をFig. 4に示す。PLA単体、FLCeF濃度5wt%では同じ傾向を示した。すなわち、ノッチ有りではPlzを10phr添加すると衝撃エネルギーは微増し、またノッチ加工無しの場合において20%程度の衝撃エネルギーが確認できた。一方で、FLCeF濃度10wt%ではノッチ加工時の衝撃エネルギーは同様にやや微増するものの、ノッチ加工無しの場合には衝撃エネルギーが低下する結果となった。こ

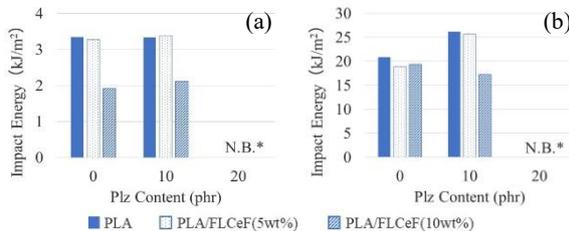


Fig. 4 Dependence of impact energy on Plz addition.

(a): notched, (b) : unnotched

(*: the conditions for FLCeF at 5wt% and Plz at 20phr is not measured)

こで、Plzを10phr添加したそれぞれのFLCeF濃度による試験後の破断面のマイクロスコープを用いて観察した画像をFig. 5、Fig. 6に示す。それぞれノッチ有りの画像では、Plz

の添加の有無によって破断面に違いは見られない。しかしながら、ノッチ加工無しの場合、FLCeF濃度5wt%では破断面に確認される凝集塊に伴う凹凸が減少しているのに対し、FLCeF濃度10wt%ではさらに粗大な凝集塊が確認できる。この存在が、耐衝撃性の低下に影響したものと考えられる。その発生理由については不明であるものの、Plzを添加するにあたっては、FLCeF濃度も考慮する必要があることが分かった。また、耐衝撃性への影響については、ノッチ加工が存在すると大幅な改善効果が見込めないことが確認できた。一方で、ノッチ加工無しの試料でPlz添加による耐衝撃性が向上した理由としては、ノッチ加工有りの試料よりも打撃部の反対側に速い変形が加わるため、PLAの柔軟性が増加するPlz添加系の方が変化に追従しやすく、それに伴うエネルギー損失が大きいため、耐衝撃性が上昇したものと思われる。

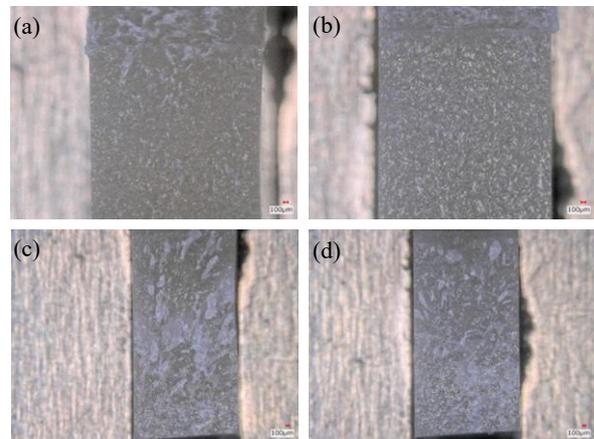


Fig. 5 Images of fracture surface after impact test.

- (a): FLCeF at 5wt%, notched
- (b): FLCeF at 5wt%, Plz at 10phr, notched
- (c): FLCeF at 5wt%, unnotched
- (d): FLCeF at 5wt%, Plz at 10phr, notched

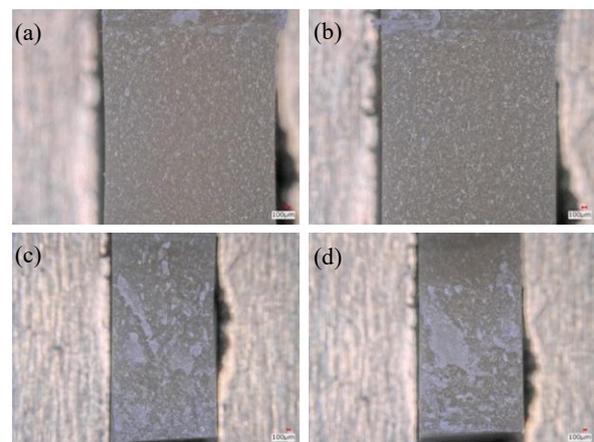


Fig. 6 Images of fracture surface after impact test.

- (a): FLCeF at 10wt%, notched
- (b): FLCeF at 10wt%, Plz at 10phr, notched
- (c): FLCeF at 10wt%, unnotched
- (d): FLCeF at 10wt%, Plz at 10phr, notched

3.2 DCPが耐衝撃性に与える影響

更なる耐衝撃性改善の可能性を調査するため、さらにDCPを1phr加えたときの衝撃試験の結果を調べたところ、ノッチ加工有り、無しともにFLCeF濃度5wt%では耐衝撃エネルギーが低下するのに対し、FLCeF濃度10wt%では改善する結果となった (Fig. 7)。ここで、熔融混練時にPlz存在

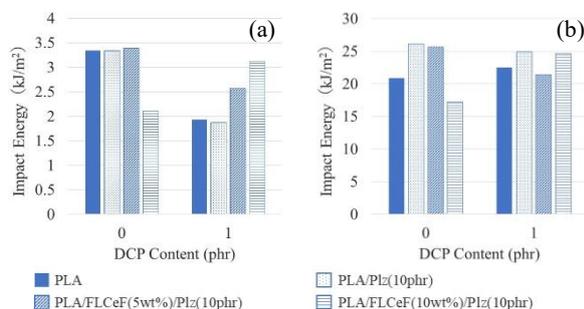


Fig. 7 Dependence of impact energy on DCP addition.

(a): notched, (b) : unnotched

下でDCPをPLAに添加したときの影響を調べるため、FLCeFを添加しない状態で種々のPlzおよびDCPを添加して熔融混練したPLAのFT-IRスペクトルを確認すると、いずれのスペクトルも十分な差異は見られなかった (Fig. 8)。GPCの測定結果 (Table. 2) より、DCPの添加によって分子量および分子量分布が増加していることから、可塑剤があったとしてもPLA分子鎖の切断や再結合による架橋が進行していることがわかる。加えて、PLAの分子量変化は可塑剤の量ではなくDCPの添加量によって左右されることが確認できる。これとFT-IRの結果を踏まえると、DCPおよびその生成物は主にPLAと反応すると言える。また、DSCの測定結果 (Table 3) を確認すると、FLCeFを添加した系においては、Plzの存在下でDCPを加えたとしてもTgは低下せず、FLCeF濃度10wt%は上昇している。以上を踏まえると、PLAよりもPLA/DCP反応生成物の方がFLCeFとの相互作用が強く、この影響が耐衝撃性の変化に現れた可能性が考えられる。

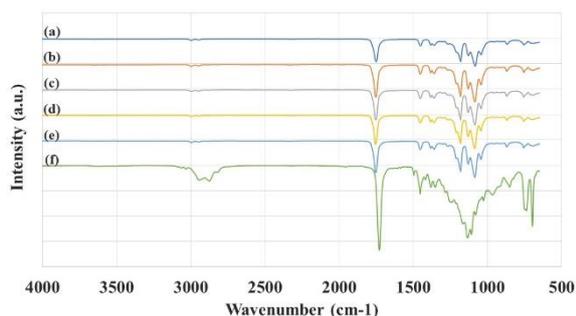


Fig. 8 Attenuated total reflectance (ATR) spectrum of (a) PLA, (b) PLA/Plz(10phr), (c) PLA/Plz(10phr)/DCP(0.5phr), (d) PLA/Plz(20phr)/DCP(0.5phr), (e) PLA/Plz(20phr)/DCP(1phr) and (f) Plz.

Table 2 Average molecular masses of PLA, PLA/Plz and PLA/Plz/DCP.

	Mn	Mw	Mz	Mw / Mn
PLA	66,352	97,915	141,608	1.476
PLA/Plz(10phr)	49,625	83,391	123,646	1.68
PLA/Plz(10phr)/DCP(0.5phr)	56,136	117,213	286,506	2.088
PLA/Plz(20phr)/DCP(0.5phr)	58,528	114,546	265,386	1.957
PLA/Plz(20phr)/DCP(1phr)	67,821	157,764	782,553	2.326

Table 3 Glass temperature, Crystallization temperature and melting temperature of PLA, PLA/Plz and PLA/Plz/DCP.

FLCeF (wt%)	Plz (phr)	DCP (phr)	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm ₂ (°C)
0	0	0	58.76	118.26	170.1
0	0	1	58.72	94.35	165.88
0	10	0	40.91	100.83	165.24
0	10	1	32.35		162.35
5	0	0	56.37	106.97	166.9
5	10	0	35.85	87.15	162.27
5	10	1	35.46	79.5	160.33
10	0	0	58.87	110.17	167.88
10	10	0	38.4	88.77	163.11
10	10	1	39.27	92.79	160.49

4 まとめ

FLCeFを添加したPLA複合材料のシャルピー衝撃試験を行ったところ、ノッチ加工を行うことで耐衝撃性が低下することが確認された。衝撃エネルギーはFLCeF濃度によって変化した。活性化エネルギーの測定によって、この要因としてFLCeF濃度の増加に伴う繊維同士の絡み合いや凝集部の発生によるものと考えられた。

PLA/FLCeF複合材料にPlzを添加すると、ノッチ加工有りの場合は耐衝撃性に顕著な変化が見られなかったものの、ノッチ加工無しの場合はFLCeF濃度10wt%で耐衝撃性が低下した。断面観察の結果より、この原因は粗大な凝集塊の増加によるものと考えられ、Plzを添加して耐衝撃性を改善するにあたっては、FLCeF濃度も考慮する必要があることが分かった。

また、DCP添加による耐衝撃性への影響を調査したところ、FLCeF濃度10wt%で耐衝撃性が増加する結果となった。GPCとFT-IRの結果より、Plz存在下においても、DCPは主にPLAと反応することが分かった。DSCによるTgの上昇を踏まえると、PLA/DCP反応物とFLCeFとの相互作用によって耐衝撃性が変化した可能性があるものと考えられた。

参考文献

- 1) V. Nagarajan, A. K. Mohanty, M. Misra, "Perspective on

Poly(lactic acid) (PLA) based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance”, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, Vol.4, No.6, pp.2899-2916(2016).

- 2) M. Rapa, R. N. D. Nita, C. Vasile, “Influence of Plasticizers Over Some Physico-chemical Properties of PLA”, *Materiale Plastice*, Vol.54, No.1, pp.73-78(2017).
- 3) M. Murariu, Y. Paint, O. Murariu, F. Laoutid, P. Dubois, “Tailoring and Long-Term Preservation of the Properties of PLA Composites with “Green” Plasticizers”, *Polymers*, Vol.14, No.22, 4836(2022).
- 4) H. Kang, Y. Lia, M. Gong, Y. Guo, Z. Guo, Q. Fang, X. Li, “An environmentally sustainable plasticizer toughened polylactide”, *RCS Advances*, Vol.8, No.21, pp.11643-11651(2018).
- 5) D. Ji, Z. Liu, X. Lan, F. Wu, B. Xie, M. Yang, “Morphology, rheology, crystallization behavior, and mechanical properties of poly(lactic acid)/poly(butylene succinate)/dicumyl peroxide reactive blends”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.103, No.3, 39580(2014).
- 6) K. Choi, M. Choi, D. Han, T. Park, C. Ha, “Plasticization of poly(lactic acid) (PLA) through chemical grafting of poly(ethylene glycol) (PEG) via in situ reactive blending”, *European Polymer Journal*, Vol.49, No.8, pp.2356-2364(2013).
- 7) E. Ferreira, C. Luna, E. Filho, R. Wellen, E. Araújo, “Use of crosslinking agent to produce high-performance PLA/EVA blends via reactive processing”, *Journal of Vinyl & Additive Technology*, Vol.29, No.1, pp.161-175(2013).
- 8) P. Dhar, D. Tarafder, A. Kumar, V. Katiyar, “Thermally recyclable polylactic acid/cellulose nanocrystal films through reactive extrusion process”, *Polymer*, Vol.87, No.22, pp. 268-282(2016).
- 9) C. Deetum, C. Samthong, P. Pratumpol, A. Somwangthanaroj, “Improvements in morphology, mechanical and thermal properties of films produced by reactive blending of poly(lactic acid)/natural rubber latex with dicumyl peroxide”, *Iranian Polymer Journal*, Vol.26, No.8, pp. 615-628 (2017).
- 10) K. Terakura, K. Tokumitsu, M. Yamada, M. Sugimoto, “Mechanical and thermal properties of poly (lactic acid) with cellulose nanofiber modified by bisphenol fluorene diglycidyl ether (BPFGE)”, *Nihon Rorogi Gakkaishi*, Vol.44, No.1, pp.39-45(2016).