

ポリマーブレンドによるポリ乳酸の成形性の改善と機械的特性への影響

Improvement of formability of polylactic acid by polymer blend and the influence of polymer blend on mechanical properties

○梅埜 耕(産技高専・専) 杉本 聖一(産技高専) 小菌井 一輝(産技高専・専) 田宮 高信(産技高専) 鈴木 拓雄(産技高専)

KO UMENO, SEIICHI SUGIMOTO, KAZUKI OSONOI, TAKANOBU TAMIYA, TAKUO SUZUKI, Tokyo Metropolitan College of Industrial Technology, 8-17-1 Minami-Senju, Arakawa-ku, Tokyo 116-8523

1. 諸言

ポリ乳酸(PLA)を始めとした環境に優しい生分解性プラスチックは世界的に需要が高く、今後も需要は増加していくと予測されている。PLA は剛性に優れるプラスチックであり、自動車、家電、食品包装などの幅広い分野での応用が実現されている。PLA の応用範囲が拡大するにつれ、破壊特性に注目した研究も進んでおり、PLA は脆性的な破壊挙動を示すことが明らかになっている。また、PLA は流動性が低く成形が困難であるため、射出成形により大量生産されるプラスチック製品における大きな欠点となっている。

こうした問題を解決するために、PLA に対して優れた延性をもつ生分解性プラスチックであるポリブチレンサクシネート(PBS)をポリマーブレンドすることが多くの研究者らによって検討されており、PLA-PBS ブレンドポリマーは PLA 単体よりも優れた靱性と成形性をもつことが明らかになっている。このことから、PLA の機能改善にあたっては機械的特性と成形性の両立が欠かせない条件である。我々の研究室では、この系において、混練回数が与える機械的特性への影響の調査を行い、混練回数により靱性が向上することを明らかにしている。しかし、これにより靱性が向上するメカニズムや成形性への影響は不明である。

そこで本研究では、PLA の脆性と成形性の改善を目的に、PLA-PBS ブレンドのブレンド比率と混練回数を変化させることによる機械的特性と成形性への影響を調査する。

2. 実験内容

2.1. 粘度の測定および評価

ポリマーの流動性を調査するため、レオメータを用いて粘度の測定を行う。以下に粘度測定の手順を示す。

①ヒーターを 185[°C]に設定する。②シリンダにポリマーを充填させ、熱平衡に達するまで押し出しを止める。③10[kg]のおもりでポリマーを押し出す。このとき、予め押し出しを続ける時間を決める。④押し出されたポリマーの質量から質量流量 \dot{m} を求める。⑤(1)式から体積流量 Q を求める。⑥(2)式から見かけのせん断速度 γ を求める。⑦(3)式から見かけのせん断圧力 τ を求める。⑧(4)式から見かけの粘度 η を求める。

$$Q = \frac{\dot{m}}{\rho} \quad (1)$$

$$\gamma = \frac{32Q}{\pi d^3} \quad (2)$$

$$\tau = \frac{Pd}{4L} \quad (3)$$

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (4)$$

ここで、 Q :体積流量 [mm³/s], \dot{m} :質量流量 [g/s], ρ :試験温度におけるポリマーの密度 [g/mm³], γ :見かけのせん断速度 [s⁻¹], d :ダイの内径 [mm], τ :見かけのせん断圧力 [Pa], P :試験圧力 [Pa], L :ダイの長さ [mm], η :見かけの粘度 [Pa · s] とする。

また、成形性の優れたポリマーである PBS の粘度と比較し成形性を評価する。

2.2. 機械的特性の測定および評価

本実験で使用する試験片は JIS 規格番号「JIS K-7160」の「プラスチック-引張衝撃強さの試験方法」より 2 形(厚さ 3mm)とする。試験片の中央に幅 10[mm]の標線を引き、卓上小型万能試験機(株式会社島津製作所製 EZ-Graph)に取付け、引張速度 1[mm/min]で試験片が破断するまで引張り、荷重 P と伸び L を測定する。最大荷重 P_{max} と破断時面積より、式(1)を用いて最大応力 σ_{max} を求め、これを引張強度とする。靱性は式(2)より破壊エネルギー J [kJ/mm²]を用いて評価することとする。ここで P :荷重[N], A :断面積[mm²], X :変位[mm]

$$\sigma_{max} = \frac{P_{max}}{A} \quad (5)$$

$$J = \frac{\int P dx}{A} \quad (6)$$

3. 実験結果・考察

3.1. 粘度の測定および評価

本実験では PLA-PBS ブレンドポリマーのブレンド比率による流動性の変化を調査するため、PLA と PBS の比率を 9:1, 7:3, 6:4, 5:5, 3:7 としたものを用意し、流動性を測定した。粘度の逆数 $1/\eta$ を流動性として Fig.1 に示す。なお PLA は大神薬化株式会社製 REVODE®101 を使用した。

次に、混練回数による流動性の変化を調査するため、ブレンド比率 6:4 と 7:3 のブレンドポリマーを使用し、混練回数を 1 回~4 回の 4 種類に分けて、それぞれの流動性を測定した。混練回数を①~④として Fig.2 に示す。

また、強度と流動性の関係を調査するため、ブレンド比率 7:3, 6:4 のブレンドポリマーの流動性と強度を Fig.3 に示す。

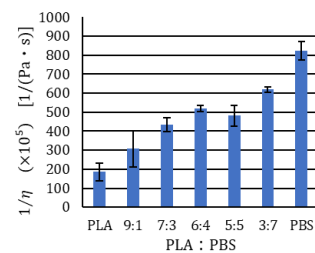


Fig.1 Fluidity of blended polymers with different ratios

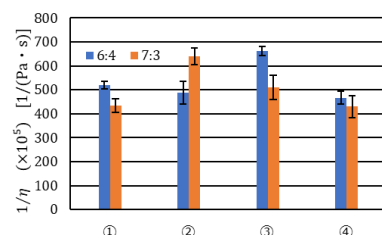


Fig.2 Fluidity of blended polymers with blending times (①②③④ : 1,2,3,4 times blend)

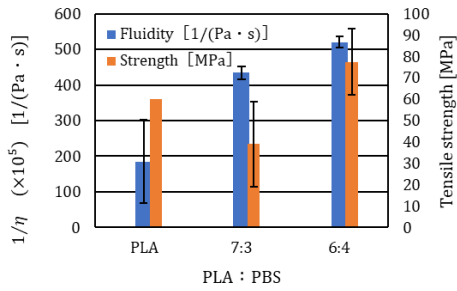


Fig.3 Fluidity and strength of blended polymers

Fig.1 より, PLA に PBS をブレンドすることで流動性が増加していることが分かる. ここで, PBS の比率が増加するにつれ流動性が上昇していることから, PBS の比率と流動性は比例関係にあると考える.

Fig.2 より, ブレンド比率 7:3, 6:4 の②③④の流動性について①と比較すると, ②③は流動性にムラがあるが, ④の流動性は①とほとんど変わらないことが分かる. ムラができた要因として, PLA と PBS は互いに混ざりにくいポリマーのため, ①②③では混練回数が足りず, 十分に混ざりきらなかったと考える. 裏を返せば, 流動性にムラのない④は PLA と PBS が十分に混ざりきっていると考えられる.

Fig.3 より, ブレンドによって強度と流動性が変化することが分かった. そのため, ブレンド比率によって成形性と靱性を操作できると考える. そこで, 混練回数による機械的特性の変化を測定し, 評価する.

3.1. 機械的特性の測定および評価

Fig.4 に PLA-PBS ブレンドポリマーのブレンド比率 7:3 と 6:4 それぞれの 1~4 回ブレンドの引張強度と破壊エネルギーを比較したものを示す.

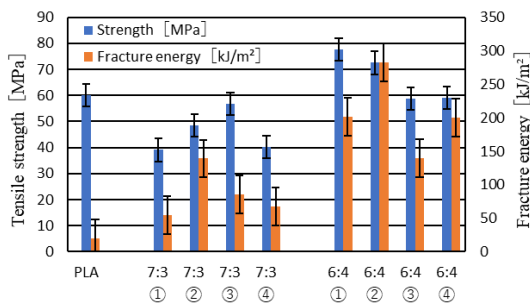


Fig.4 Comparison of tensile strength and fracture energy

Fig.4 より, ブレンド比率 7:3 と 6:4 で機械的性質の変化に違いがあり, 7:3 では①~③にかけて強度が上昇しているが, 逆に 6:4 では①~③にかけて強度が下降している. これについて, 試験片内部の状態が何かしらの影響を生じているためではないかと考える. そこで, 同じ混練回数でブレンド比率の異なる 7:3①と 6:4①の引張荷重を受ける前の試験片内部を電子顕微鏡で観察・比較することにした. Fig.5 の(a)に 7:3①, (b)に 6:4①の引張荷重を受ける前の試験片内部を示す.

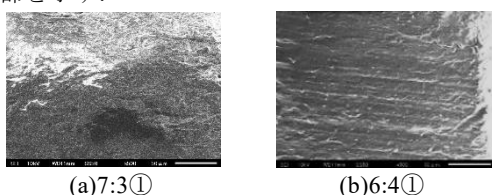


Fig.5 State inside specimens of 7:3① and 6:4①

Fig.5において黒い部分がPLA, 白い部分がPBSである. ここで, (a)と比較して(b)ではPBSが細かく筋状に分布していることが分かる, これはPBSが配向していることを意味する. 注目すべき点として, この配向が引張荷重を受ける前に起こっており, このことから射出成型により配向性が高まると考える. この要因として, 本実験における射出温度が7:3では185[°C], 6:4で195[°C]と6:4の射出温度が10[°C]高いため, 射出時の6:4は7:3よりも軟化しており, よりPBSの分子鎖が自由に動ける状態のため配向性が整ったと考える. したがって, 配向性が向上する条件を解明するには, 最適な射出成形の条件を調査する必要があると考える. ここで, 引張荷重を受けることによる配向性への影響について調査するため, 6:4①の引張試験前後の試験片内部を電子顕微鏡で観察・比較することにした. Fig.6の(c)に引張荷重を受ける前の6:4①, (d)に引張荷重を受けた後の6:4①の試験片内部を示す.

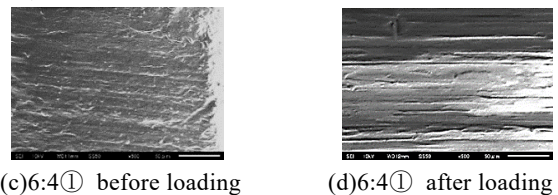


Fig.6 State inside 6:4① before and after loading

引張荷重による配向性への影響について, (c)と(d)を比較すると, (d)は引張方向に配向し(c)より配向性が良くなっている. これより, 配向方向と引張方向が一致し, 引張荷重を受けてさらに配向したことで, 強度が上昇したと考える. したがって, 射出成型により, 既に配向した状態で引張荷重を加えることで配向性がさらに向上し, 強度も上昇すると考える.

4. 結言

PLA-PBS ブレンドポリマーはブレンド比率と混練回数を変化させることによって PLA 単体よりも高い流動性や靱性を得られることが分かり, 6:4②では PLA に対して強度は 1.2 倍, 靱性は 14 倍, また流動性は 2.5 倍に向上した. また, 靱性は射出成形時に配向性が高まることで増加すると考えた. 流動性は混練回数により変化し, 混練回数を増やすことで数値にムラがなくなることが分かった. これらより, 流動性における最適な混練回数と靱性における射出条件の確立が今後の課題となる.

参考文献

- 1) 生分解性プラスチック研究会:入門生分解性プラスチック技術(2006)
- 2) JIS K 7199(1999) “プラスチック-キャピラリーレオメータ及びスリットダイレオメータによるプラスチックの流れ特性試験方法”
- 3) 高山 哲生, 東藤 貢, 辻 秀人, 新川 和夫 “PLA/PCL ポリマーブレンドの相構造制御による破壊特性の向上に関する研究”, 高分子論文集, Vol.63, No.9 (2006)
- 4) 田平公孝, 他 “ポリ乳酸の高性能化と自動車部品への応用(第2報)”, 広島県立総合技術研究所西部工業技術センター研究報告 (50), 17-20, 2007