

耐熱ポリ乳酸樹脂の射出成形加工

1 はじめに

クニムネでは代表的植物由来プラスチックである耐熱性ポリ乳酸（以下耐熱性 PLA）の射出成形加工をいち早く取り上げ企業活動をしてきた。2005年の愛知万博での配膳トレイとそのマテリアルリサイクルの参加（写真1参照）、2006年、2007年（財）バイオインダストリー協会の委託実験の参加、さらには2007年から2009年3月までの経済産業省「戦略的基盤技術高度化支援事業の委託研開発」実施の中で、耐熱性 PLA を会社のメイン事業に育てるべく研究開発も行ってきた。また2009年10月から2010年3月までの経済産業省の戦略的基盤技術高度化支援事業の委託研開発実施でポリ乳酸樹脂（以下 PLA 樹脂）に超臨界ガスを利用した極薄成形を取り上げて技術のレベルアップを図ってきた。ここでは耐熱性 PLA の成形についての技術的な概括をする。

PLA 樹脂の最大の欠点は「耐熱性がわるく、成形加工しにくい。」点にある。この欠点を解消すべく、様々な取り組みがなされている。本論ではこれらの欠点を克服するため、結晶化促進により PLA 樹脂の耐熱性を成形性良く実現する方法「急温急冷金型による耐熱 PLA の成形」を中心に周辺技術を含め紹介する。

- ユニチカの耐熱グレートを使用して成形したトレイの外観
トレイ寸法
- 263×368×23mm
- 243×352×21mm
- 185×265×15mm



写真1 愛知万博採用トレイとトレイをマテリアルリサイクルした植木鉢

2 ポリ乳酸樹脂の特性

PLA 樹脂を使った射出成型品はまだまだ少ない。その理由は表1に示すように PLA 樹脂（標準グレード）は一般汎用樹脂たとえばポリスチレン（耐熱温度 80-82℃）と比較しても、耐熱性が低く、使いづ

らい。表1は代表例としてユニチカ TE-2000（標準グレード）と TE-8300(耐熱グレード・耐久・高剛性)を比較して示す。耐熱グレードとして例示した TE-8300 はクニムネが愛知万博の配膳トレイに使用した銘柄である。（同万博では兄弟グレードの TE-8210 も使用している。）

項目	ISO	単位	標準グレード	耐熱グレード
			TE-2000	TE-8300
外観			透明	不透明・乳白色
比重	118	g/cc	1.25	1.47
融点		°C	170	170
引張強度	527	MPa	63	56
引張伸度		%	4	1
曲げ強度	178	MPa	106	104
曲げ弾性率		GPa	4.3	9.3
シャルピー衝撃強度	179	KJ/cm2	1.6	2.8
耐熱温度(0.45MPa)	75	°C	58	140
成形収縮率		%	0.3-0.5	1.0-1.2

表1 ポリ乳酸樹脂の特性値（ユニチカ(株)テラマック樹脂カタログ値を転載）

ポリ乳酸樹脂は言うまでもなく、植物由来原料から工業的に生産がおこなわれている数少ない樹脂のひとつである。また世界的にも広く認知されよく使用されている樹脂である¹⁾。

しかしながら、まだまだ改良の余地があり、市場からは表1の耐熱・耐久銘柄でも結晶化速度、耐熱性の改良の要請がある。すなわち、PLA樹脂は業界上げて、この耐熱性不足を解消する開発がおこなわれてきている。（詳細は次節参照で述べる。）

3 耐熱化手法

PLA樹脂に耐熱性を付与するために、これまで研究開発されてきた内容について以下にまとめた。大きくわけて次の5分類に区分できる。

- ① 結晶核剤を使用した結晶化促進による耐熱性改良
- ② ポリマーの純度アップによる結晶化促進と耐熱性改良
- ③ ポリマーの架橋による耐熱性改良
- ④ ステレオコンプレックスによる耐熱性改良

⑤ ポリマーアロイ・ブレンドによる耐熱性改良

3-1 結晶核剤

最も早くから使用されているのはタルクなどの無機系鉱物微粉末をポリ乳酸に添加して結晶核剤としたもの。これらの技術がすすみクレイナノコンポジット²⁾として展開されている。平板状の核剤を如何に微細にナノ分散させるかがポイントとなる。1例としてユニチカのナノコンポジットシリーズはこのような開発思想のもとに改良され、現在 TE-7000 シリーズ(耐熱)および TE-8000 シリーズ(耐熱・耐久)となっている。

また無機物質のみならず有機物質のなかでも結晶化を促進する効果のあるものが開発されてきている。オクタメチレン・ジカルボン酸ベンゾイルヒドラジド³⁾、フェニールホスホン酸亜鉛⁴⁾、銅フタロシアニン⁵⁾等の有機分子はいずれも平板状の形をした分子形状を有し、この分子結晶物も当然平板状で、かつ微細にPLA樹脂中に分散しうる。このために優れたPLAの結晶化促進効果を発揮すると理解される。これらに関しては著者らがJBAと共同研究した結晶核剤の効果等を比較し、結晶化促進効果がある⁶⁾ことを確認した。またこの他にもトリメシン酸トリアミド系による結晶核剤⁷⁾の利用も報告されている。最近、結晶核剤とナノファイバーの併用系でPLAの力学的強化と成形性サイクルを同時に改善する取り組み⁸⁾もある。

3-2 モノマー純度

また、京都工芸繊維大学の木村良晴教授が総説⁹⁾に紹介してまとめているように、現在市販されているLポリ乳酸(PLLA)のモノマー純度を改善することによっても結晶化速度が上がる。すなわち、PLLAのモノマーであるL体の光学純度は通常98%程度である。このL体の光学純度を99.5%程度にまで上げることによりPLAの結晶化速度の増大、高結晶化度、高融点を実現できる。

3-3 ポリマーの架橋

架橋でPLAの耐熱性を改善する試みはトリアリル・イソシアヌレートと放射線の併用により種々試みられてきた。その一例として、住友電工ファイナポリマーで実施された改質¹⁰⁾を紹介する。またこれらの架橋密度より高密度に架橋し、さらなる耐熱性をあげる研究も上記JBAとの共同研究⁶⁾で報告している。またより単純な系として熱分解性のラジカル発生剤を利用した架橋による改質も試みられている。

3-4 ステレオコンプレックス

PLLA (L 体) と PDLA(D 体)とを混合し得られる。sc-PLA は光学異性体が等量であるので、ポリ乳酸分子鎖が 3/1 ヘリックス構造となり PLLA のルーズな 10/3 ヘリックスに比べ高い融点 (210°C) となる。このため京都工芸繊維大学の木村良晴教授、ミューチャル、武蔵野化学研究所、帝人により本格工業化にむけて研究¹¹⁾されている。

3-5 ポリマーアロイ・ブレンド

ポリマーアロイ・ブレンドは、成形用材料ではもっとも広く実施されている PLA 耐熱改善法である。この材料を使用する場合、ほとんどのケースは PLA のアロイ・ブレンド相手となる樹脂とほぼ同レベルの成形条件で成形できる。しかし、PLA 組成濃度をアロイ・ブレンド組成で半分以下にしなければ、樹脂の耐熱性が上がらないケースが大半である。すなわちアロイ・ブレンドの海島構造で海が非 PLA のポリマーが占める構造にして、PLA のアロイ相手のポリマー性能が支配的となるよう設計される。

具体的な PLA とのポリマーアロイ・ブレンドは PLA/ABS¹²⁾、PLA/PP¹³⁾、PLA/PPMA¹⁴⁾、PLA/PC¹⁵⁾・PLA/PBT¹⁶⁾など組み合わされた材料が開発されている。ほとんどの場合アロイ・ブレンドに際し相溶化剤を併用される。最近開発された例でも、難燃性と耐熱性および成形性を満足させるためアロイ化の難易度が高い事例も報告¹⁷⁾されている。

4 金型内での結晶化

PLA を射出成形する場合、PLA 樹脂を金型内で結晶化し、耐熱性を付与する。この方法によれば、PLA 樹脂製品の耐熱性が改善され、その利用範囲が広がる。2005年の愛知万博で使用された PLA の配膳トレイも、この方法により成形したものである。ところがこの成形法は金型温度が高くかつ一定で成形している。

PLA 樹脂を使用して、その成形品が耐熱性を要求される場合は、成形時に PLA を結晶化することが必要である。この場合 PLA の結晶化速度が最大となる 120°Cから 100°Cの金型温度で成形される。この場合、結晶化が可能な耐熱銘柄の PLA 樹脂を選択しても、金型温度が高いため、PLA の結晶化は進むが、成形品取り出しに必要な剛性が（金型温度が）高温のため低い。このため成形品の形状に

よっては、製品を取り出す際の突き出しピンによる突出し力に耐えられず、変形したり成形品が突き破られたりする。

金型内での結晶化した製品を取り出す際の、上記トラブルを回避するため、成型品の形状に箱型（中空体）の制約はあるが、効率よく成形できる方法が既に提案¹⁸⁾されている。

また結晶化後、成形品温度を十分低下させて成形品を取り出せば、このトラブルはなく、結晶化した PLA 製品を得る¹⁹⁾ことができる。このためわれわれは、以下のごとく金型温度を加熱、冷却して成形品を高温で型内結晶化し、その後、型を冷却した後、製品を取り出すシステムを作成し基本的実験を行った。これを進展させ、生産速度で温度変化サイクルを迅速できる金型を作成した。また成形機と連動し金型温度の温冷切り替えできるシステムも作成した。さらに金型内の結晶化を多段で行い結晶化をより完全に、短時間で行う試みも²⁰⁾行っている。

5 金型急速加熱冷却法

当社の耐熱 PLA 成形に用いる金型急速加熱冷却法は、一般にヒート&クール成形とも呼ばれている。この成形方法をおこなうには図 1 に示すような専用金型、温調装置、成形機からなるシステムが必要である。

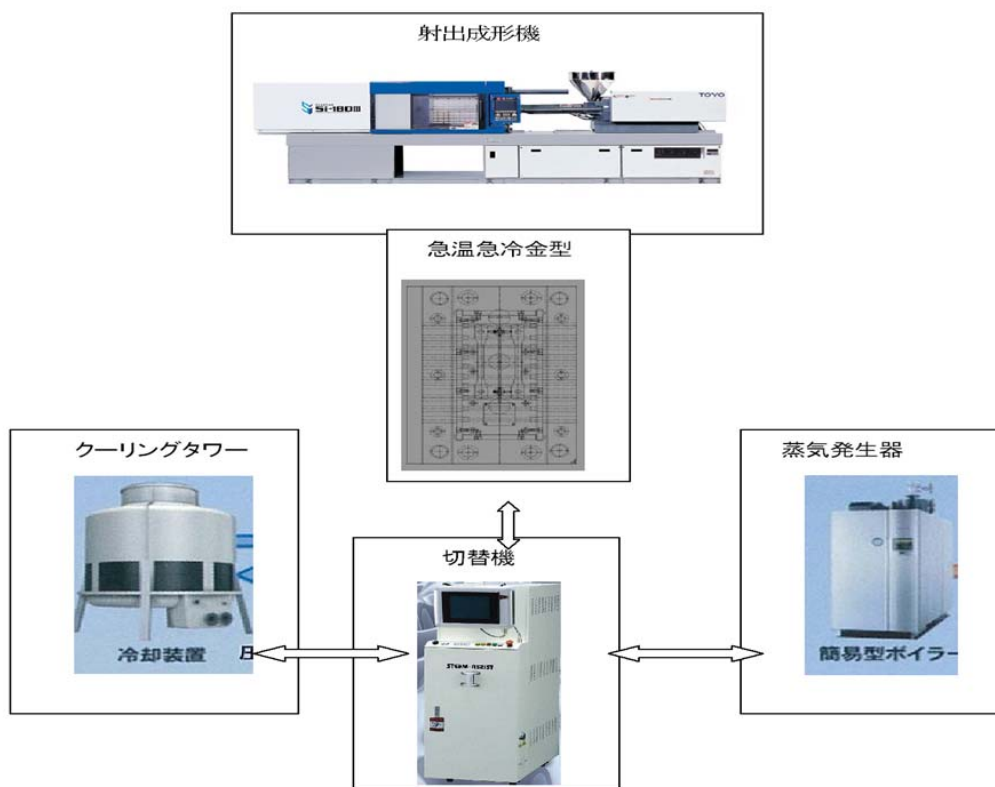


図1. 代表的な金型急速加熱冷却法のシステム構成

通常成形では金型温度一定で成形を繰り返すが本成形法の場合、加熱と冷却を急速に繰り返す。この方法は通常の射出成形における1サイクルの間に金型温度を加熱と冷却をして製品を取り出す方法である。このため通常金型は温調回路、金型材質、キャビティーの熱容量等に特殊な手法を用いる。

図2にはダンベル型で金型急速加熱冷却法で成形を行った際の金型表面温度の変化を示した。サイクルタイムは88秒であった。

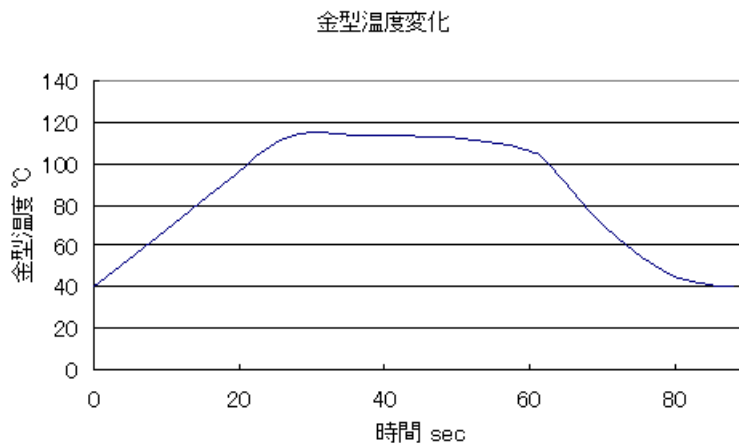


図2 急温急冷成形したダンベルの成形サイクルと金型温度曲線

5-1 特殊な金型構造

このような急温急冷を行う金型は過去にいろいろなことが検討された。考慮する要素は下記の3点である。すなわち、①キャビティー表面に速やかに熱を伝える（下記方式Ⅰ、方式Ⅱ）、②入れ子からの放熱を抑制する、③入れ子のサイズを小さくする。

- ① 方式Ⅰ：ベリリウム鋼にキャビティーを掘り込み金型（入れ子）に使用する方式。
- ① 方式Ⅱ：温調媒体を出来るだけキャビティー表面に近くに設置する方式。
- ② 金型本体と入れ子とは断熱板等で熱的に分離する。
- ③ 入れ子の熱容量は出来るだけ小さくする。

表2に熱伝導性に優れる入れ子材であるベリリウム鋼と通常鋼との特性値を示す。

表2 ベリリウム鋼と通常鋼の主要特性比較

		ベリリウム鋼	通常鋼
硬度	HRC	30	33
熱伝導度	W/m°C	131	21
熱膨張係数	10 ⁻⁶ /°C	17	11

方式Ⅰのベリリウム鋼を使用した金型の設計概念がわかる図3を以下に示す。断熱材の設置状況、温調配管はキャビティー表面の限られた領域に密に設置するため、突き出しピンの取り合などは従来金型に比較して精密に検討する必要がある。

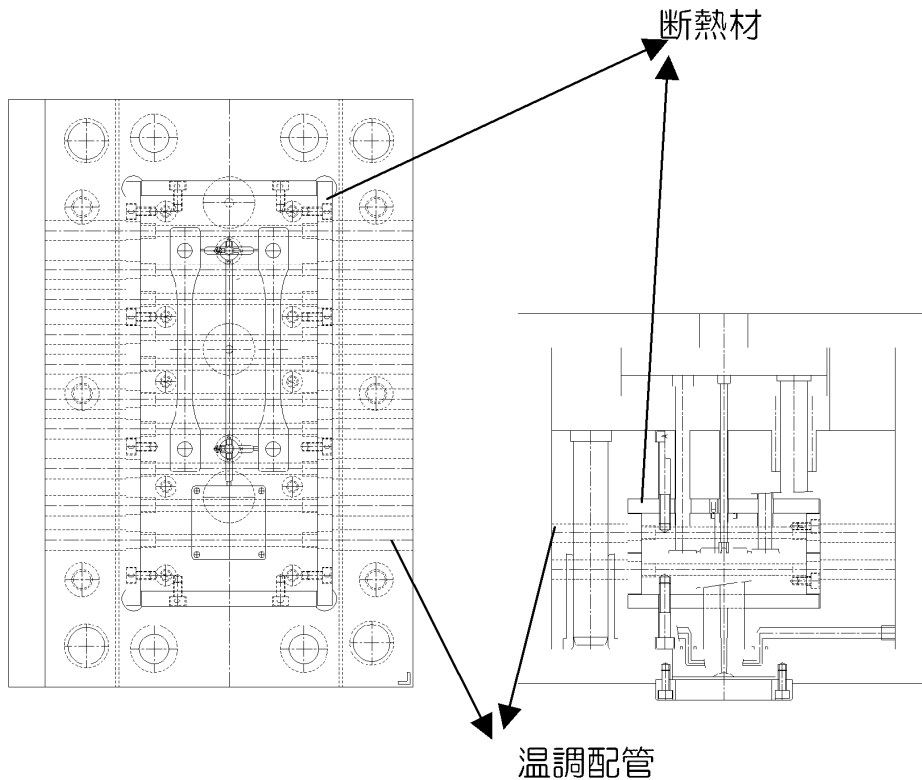


図3 金設計概念がわかる型設計例

一方、方式Ⅱの方式は金型作成法に特徴があり、温調媒体回路とキャビティーとの距離を常に一定にするため、特に曲面を有する製品の金型には威力を発揮する方式である。

5-2. 温冷設備

金型の温調機は加熱媒体、冷却媒体としていずれも水を使用して媒体はいずれも同一回路を流れるようにしていることが多い。加熱は100℃を上回ると場合は当然、加圧水あるいは蒸気を使用することとなる。加圧水を使用した発生源外観を図1に示す。

このような温冷設備と射出成形機を一体化したシステム²¹⁾もある。また加熱方式として電気ヒーターや電磁誘導加熱を用いるものもある²²⁾。

6 成形例

6-1 高温金型

一般金型でも、いわゆる高温金型条件でPLA樹脂が結晶化するに十分な時間、当該金型内に保持

し、結晶化終了を見計らって金型から離脱させる。このとき成形品は通常柔らかく突き出し（エジェクト）条件は製品により種々の工夫を必要とする。比較的単純な製品の場合は取り出し時間を長くし、取り出しの最適化をはかり、離型剤の併用で製品を取り出されることが多い。（写真2）



写真2. 配膳トレイおよびコップ

6-2 急温急冷金型

従来方法である高温金型で成形した箸は曲がり大きい、急温急冷金型で成形した箸は、成形歪も少なく曲がり軽度である。この方法は6-1の方法に比較して形状の制約はない。しかし、金型および温冷可能なシステムはあらかじめ必要となる。写真3はこの急温急冷で成形した箸である。一般成形では箸の先が曲がり傾向であるが、急温急冷で成形した箸は曲がりも少なく、良好な形状で取り出せる。また成形サイクルを図2と同様である。金型温度一定の通常成形の場合成形サイクル2-3分であるのでサイクル的に十分メリットあるし、品質上も優れている。

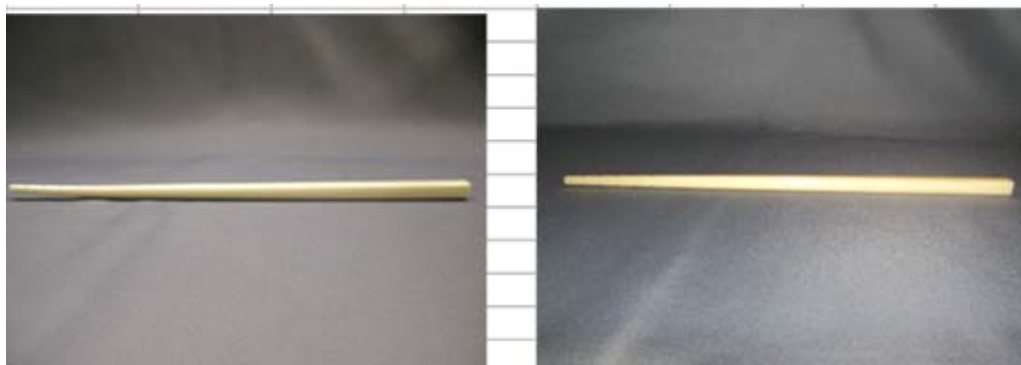


写真3 金型温調方法の違いによるPLA成形品（箸）の変形度合いの比較
右：急温急冷金型で成形した箸（先の曲がり少ない）

左：高温金型で成形した箸

さらに溶融した PLA 樹脂に超臨界の不活性ガスを注入し流動性の改良、軽量化を実現²³⁾している。PLA 樹脂の密度の高い欠点を緩和することが出来る。成形品の形状によるが、上で述べた急温急冷の技術と超臨界性の不活性ガスを使用する射出成形により積極的に成形品を発泡させ、表面状態良好で軽量の耐熱 PLA 成形品をうる事ができる。発泡させることにより、成形品に断熱効果、遮音効果、低誘電効果等の物理的特性を強化した成形品とすることも可能になる。表3には PLA 樹脂を発泡成形した熱伝導率および誘電率および誘電ロスの測定例をしめす。

表3 PLA 成形品の発泡倍率と誘電特性

発泡倍率	ϵ_{∞}	ϵ_0	$\Delta \epsilon$	β
1.000	2.78	3.02	0.23	0.66
1.029	2.33	2.49	0.16	0.29
1.102	2.32	2.49	0.17	0.28
1.182	2.34	2.49	0.15	0.31
1.449	2.00	2.14	0.14	0.24

7 その他の耐熱成形加工

その他の成形加工例として耐熱シート加工、耐熱発泡シート加工を、また最近の開発例として発泡ビーズ加工をあげることが出来る。耐熱シート加工は、電子レンジ加熱に対応できるもので結晶核剤としてタルクやマイカを相当量混入し結晶化温度で熱処理し耐熱強化したものである²⁴⁾。耐熱発泡シート加工はそのシート風合いが和紙調であり、工業用途の展開として照明器具のセードとして世界で初めて採用された²⁵⁾ (図4参照)。このセードに採用された PLA 耐熱シートは表4のような特性値である。(表4参照)



図4 和風照明器具（東芝ライテック）のセード

表4

セード用 PLA 発泡シート基本特性

項目	試験法	単位	セード用PLA発泡シート
	ISO		
外観	—	—	不透明乳白
厚さ	1923	mm	0.5
坪量		g/m ²	235
引張強さ	1798	MPa	8
引張伸び	1798	%	7.5
全光線透過率		%	60

PLA のビーズ発泡は先駆的には魚のトロ箱として利用された²⁶⁾。その当時はまだ非耐熱 PLA をベースとしており、その利用は限定的なものであった。最近、積水化成成品工業から耐熱性を有し、ビーズ発泡成形が可能な発泡体の開発がなされている。これによれば、従来 PLA のビーズ発泡体の耐熱温度は50℃程度であるが150℃でも耐熱性を示すとの報告がなされている²⁷⁾。

参考文献

- 1) 辻秀人著：「ポリ乳酸」,米田出版,(2008), 第1章,第1節,「ポリ乳酸の歴史」,1-11
- 2) 特許 No.3831278号
- 3) 酒井敦史ら：「造核剤によるポリ乳酸の物性改良」

- ポリマー材料フォーラム講演要旨集,vol.14(2005) 148-149
- 4) 小澤雅昭ら：「ポリ乳酸の結晶化を促進する核剤」
ポリマー材料フォーラム講演要旨集,vol.14(2005) 144-145
 - 5) 佐藤則孝ら：「銅フタロシアニン添加によるポリ乳酸の結晶化促進」
ポリマー材料フォーラム講演要旨集,vol.15(2006) 138-139
 - 6) 大島一史ら：「バイオマス・プラスチック：実用化に向けた JBA の取組—その 1：物性等改質による高機能化」月刊バイオサイエンスとインダストリー ， 第 66 卷， 第 6 号， 321～331 (2008)
 - 7) 特開 2006-328163
 - 8) 矢野浩之：「未来の車は植物でつくる」高分子,第 60 卷,第 8 号,525-526(2011)
 - 9) 木村良晴：「ポリ乳酸の新展開」高分子 ， 57 卷， 6 月号， 430～433 (2008)
 - 10) 川野 清ら：「環境にやさしい先進材料 電子線架橋による耐熱、透明、熱収縮性にすぐれた生分解性材料の開発」工業材料,Vol.52,No.10,92～96 (2004)
 - 11) 栗原英資：「バイオフィロントの開発」
第 3 回バイオ材料プロジェクト 講演 4 (2008)
 - 12) たとえば特開 2010-070628
 - 13) 亀尾幸司：「環境負荷の低減に寄与するポリプロピレン/ポリ乳酸アロイ」高分子,
第 60 卷,第 8 号,519-520(2011)たとえば特開 2010-265444
 - 14) たとえば特開 2005-171204
 - 15) たとえば特開 2010-202712
 - 16) たとえば川口邦明ら：「PBT/PLA 系アロイ材料の成形性および特性」
成形加工'11,C-209(2011)149-150
 - 17) 八百健二：「ポリ乳酸成形品への難燃性付技術」第 33 回関西繊維科学講座
2 日目 講演 6 繊維学会関西支部 (2008)
 - 18) 特開 2006-205408
 - 19) 特許 No.4645971 号
 - 20) 国宗範彰ら：「高耐熱ポリ乳酸を可能にする新規な加工技術の開発」
成形加工'11,C-210(2011)151-152
 - 21) 今枝 智：「フレキシブルな金型急速加熱冷却成形 ‘三菱アクティブ温調システム’ とその適応事例」プラスチックエージ ， 54 卷， 2 月号， 82～88 (2008)
 - 22) 秋元英郎：「高転写成形における最新の金型技術動向」成形加工'11,B-213(2011)109-110
 - 23) 国宗範彰ら：「ポリ乳酸樹脂の SCF を用いた射出成形に関する研究」
成形加工シンポジア'09,E207(2009)199-200
 - 24) 望月 政嗣ら：「高耐熱性ポリ乳酸成形品-----アドバンスト・テラマック」

月間 ECO INDUSTRY Vol.8,No.1,50-53(2003)

- 25) 東芝ライテックカタログ
- 26) 京都市：生分解プラスチック魚箱を使用した資源循環（京都モデル）実証実験
報告書（2005）
- 27) 平井孝明ら：「加熱寸法安定性に優れたビーズ法ポリ乳酸発泡体について」
第3回バイオ材料プロジェクト 講演2 （2008）