

生分解性プラスチックの熱特性と流動特性

加工技術部 西村美郎、杉浦清治、松原 晃

1. はじめに

廃棄プラスチックによる環境汚染が、世界全体の問題となっておりその処理及び再生利用問題が関係業界の課題となっている。最近、企業や大学等で微生物により分解されて最終的に炭酸ガスと水になる生分解性のプラスチックが開発されているが、このプラスチックを繊維化する研究はほとんど行われていない。

ここでは、各種の市販の生分解性樹脂の熱特性、熔融流動特性等について試験し、熔融紡糸に適する樹脂を選定するとともに、紡糸温度、樹脂の乾燥方法などの紡糸条件について検討した。

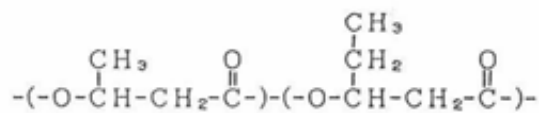
2. 実 験

2.1 材 料

各種の生分解性樹脂が開発されているが、今回は、上市している4種類の樹脂について試験した。表1に使用した樹脂を示す。

2.1.1 ヒドロキシブチレート(HB)/ヒドロキシバリレート(HV)共重合体

イギリスのICIが開発した樹脂で、「バイオボール」という商品名でゼネカ(株)が販売している。樹脂は微生物(水素細菌)の体内で製造され、化学構造式を図1に示す。HVの分率の異なる6種類のグレードがあり、射出成形、フィルムなどに使用される。HV分率の増加に伴い結晶性が下がり、融点、MFRとも低くなる。今回使用したグレードD410GはHV分率が8%の樹脂である。



ヒドロキシブチレート (HB) ヒドロキシバリレート (HV)

HV分率 0~40 mol%

図1 HB/HV共重合体の化学構造

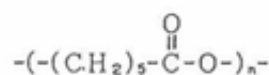


図2 ポリカプロラク톤の化学構造

2.1.2 ポリカプロラク톤

化学的に合成された脂肪族ポリエステルであり、構造式を図2に示す。「プラクセル」という商品名でダイセル化学(株)、「トーン」という商品名で日本ユニカー(株)が販売している。生分解性があり、融点が60℃と低いのが特徴である。

2.1.3 デンプン系A

イタリアのノバモント(株)で生産され、「マタービー」という商品名で日本合成化学工業(株)が販売している。この樹脂はデンプンが主要成分を構成し、生分解性のポリマー(変性ポリビニルアルコールや脂肪族ポリエステル)を副原料として使用している。両者はたんに混合させるだけではなく1μm以下の均質分散を示すアロイを形成している。グレードは多数あり、現在、第3成分をポリマーアロイさせた樹脂ZF03Uグレードが主流である。

表1 使 用 樹 脂

樹 脂	商 品 名	グ レード	メーカ ー
HB/HV共重合体	バイオボール	D410G	ゼネカ(株)
ポリカプロラク톤	トーン	P-787	日本ユニカー(株)
デンプン系A	マタービー	ZF03U	日本合成化学工業(株)
デンプン系B	NOVON	M5600	チッソ(株)

2.1.4 デンプン系B

アメリカのワーナーランバート(株)が開発し、「NOVON」という商品名でチッソ(株)が販売している。デンプンと生分解性ポリマー(変性ポリビニルアルコール)とのポリマーアロイさせた樹脂であるが、「マタービー」よりデンプンの含有量が多い(90%)という特徴がある。

2.2 熱分析

DSC、TG-DTA(理学電機(株)製TAS-100)を使用して、樹脂の熔融温度、熱分解開始温度を昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定した。

2.3 溶融流動特性

キャピラリーレオメータ(東洋精機(株)製キャピログラフ1C型)及びラボプラスミル(東洋精機(株)製)を使用し、樹脂の溶融粘度、せん断応力、トルクなどを測定した。

2.4 水分率

カルフィッシャー水分計(京都電子(株)製)を使用し、樹脂の水分率を測定した。

2.5 赤外分光分析

FTIR(株)堀場製作所製FT-200)を使用し測定した。試料はフィルム法により調整した。

3. 結果及び考察

3.1 熱分析

3.1.1 HB/HV共重合体

樹脂の熱分析結果を図3、4に示す。DSC曲線より、 157°C 付近に融解に伴う吸熱のピークがみられ、融点を示す。TG曲線より、重量減少は約 180°C 付近から始まり、 270°C で急激に減少することがわかる。重量減少は熱分解によるもので、樹脂の熱分解開始温度は 180°C である。このことから紡糸温度は、融点から熱分解開始温度までの $160\sim 180^{\circ}\text{C}$ が適当であるが、温度範囲が狭いため厳密な温度管理が必要である。

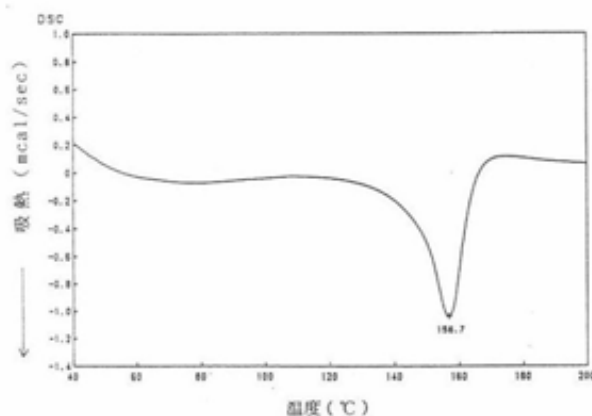


図3 HB/HV共重合体のDSC曲線

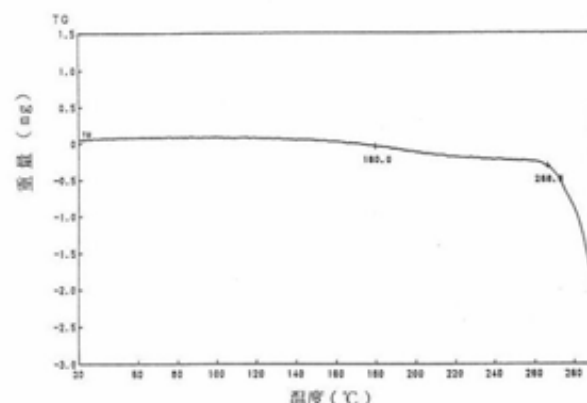


図4 HB/HV共重合体のTG曲線

3.1.2 ポリカプロラクトン

樹脂の熱分析結果を図5、6に示す。DSC曲線から 68°C 付近に融解に伴う吸熱のピークが見られ、融点を示す。重量減少は 260°C 付近から見られる。このことから紡糸温度は $160\sim 250^{\circ}\text{C}$ と広範囲で可能であり、熱的に安定性がよいので溶融紡糸は容易であると予想される。

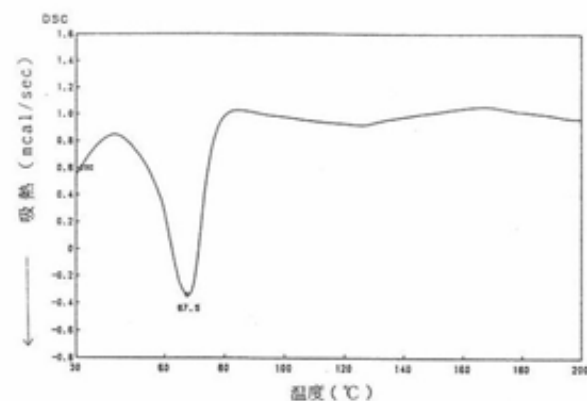


図5 ポリカプロラクトンのDSC曲線

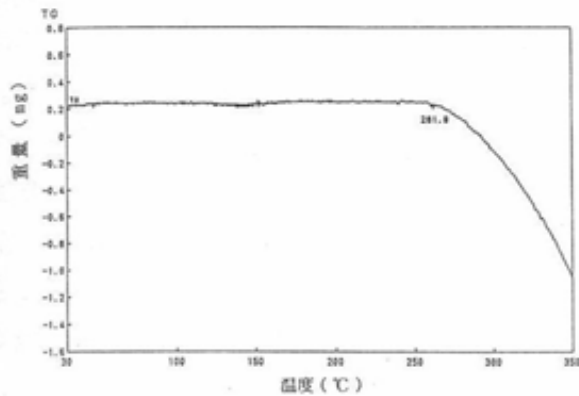


図6 ポリカプロラク톤のTG曲線

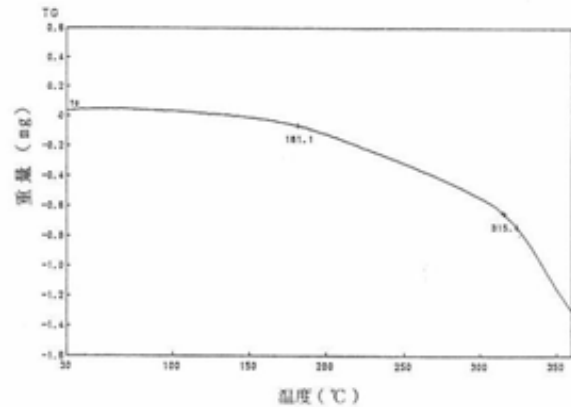


図8 デンブン系AのTG曲線

3.1.3 デンブン系A

樹脂の熱分析結果を図7、8に示す。DSC曲線から70℃と133℃に2つの融解のピークが観察された。133℃付近の融解のピークは変性ポリビニルアルコールである。でんぶんのピークは観察されない。70℃付近の融解のピークは第3成分の融解ピークであるが、この成分を分析するためにFTIR測定を行った。図9は、デンブン系AのFTIRスペクトルで、第3成分の入ったZF03Uグレードと、第3成分の入っていないAF05Hグレードについて比較した。ZF03Uは、1720cm⁻¹付近にC=Oの吸収があることから、エステル系の成分が含まれており、第3成分は低融点の脂肪族ポリエステルであると思われる。この樹脂の融点はすべての成分が融ける温度133℃となる。TG曲線より重量減少は157℃付近から始まり290℃で急激になる。従って紡糸温度は140～150℃と非常に範囲が狭く、厳密な温度管理を必要とする。

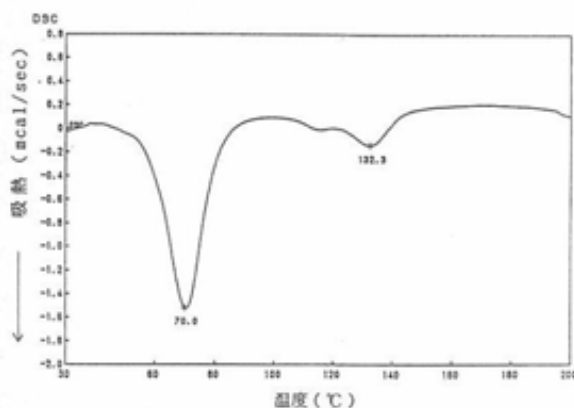


図7 デンブン系AのDSC曲線

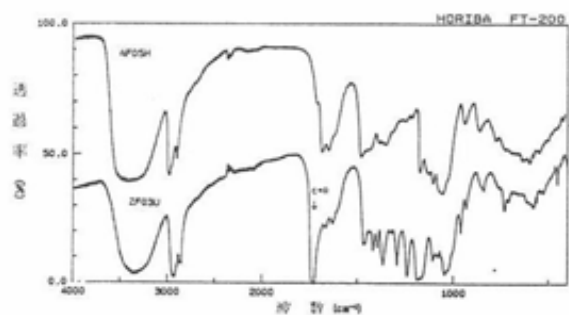


図9 デンブン系AのFTIRスペクトル

3.1.4 デンブン系B

熱分析結果を図10、11に示す。DSC曲線では141℃に変性ポリビニルアルコールの小さな融解ピークが観察される。でんぶんのピークは観察されない。重量減少は158℃から始まり300℃で急激になる。適切な紡糸温度は150℃となるが、少し温度が上がると熱分解が始まる。

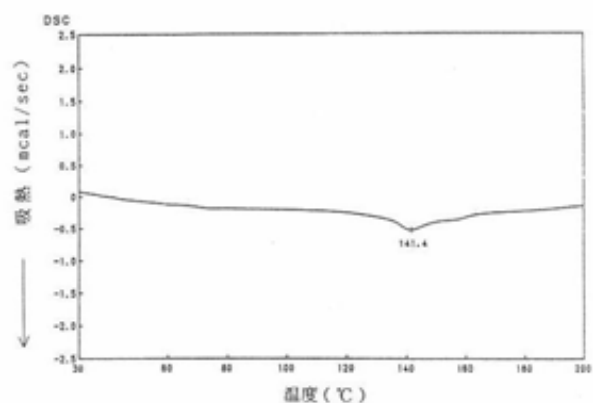


図10. デンブン系BのDSC曲線

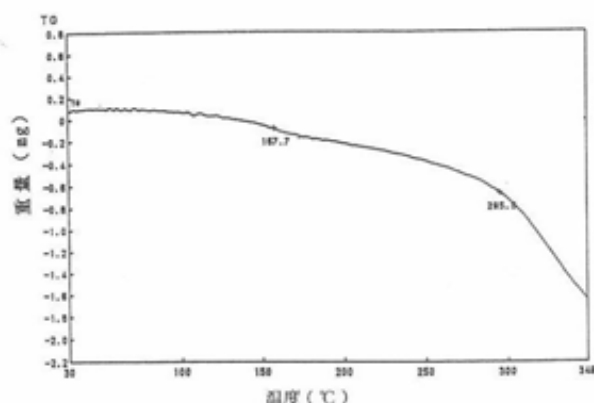


図11 デンプン系BのTG曲線

3.2 溶融流動特性

3.2.1 HB/HV共重合体

キャピラリーレオメータを使用し、樹脂の溶融流動特性を測定した結果を図12に示す。各温度で1mmのノズルから樹脂を押出した際の溶融粘度とせん断速度の関係を示しており、せん断速度の増加とともに粘度は低下する。160、170℃での粘度は、あまり変わらないが、180℃になると粘度の低下を示す。これは樹脂の熱分解による粘度低下であると思われる。従って溶融紡糸は180℃より低い温度で行う必要がある。

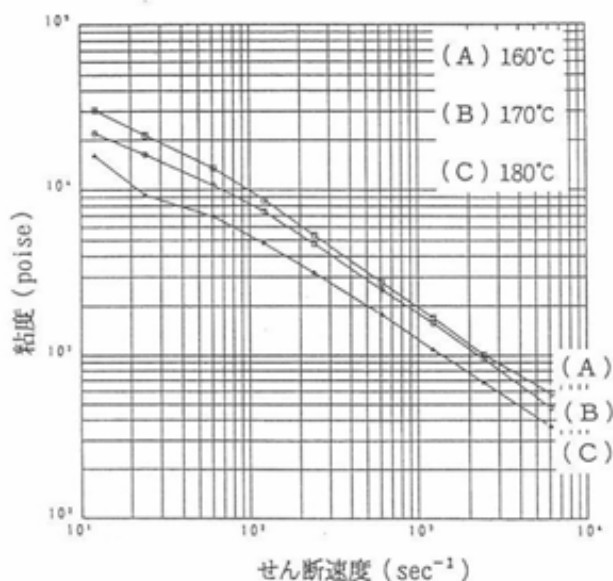


図12 HB/HV共重合体の溶融粘度

図13にラボプラストミルを使用した溶融流動特性を示す。各樹脂を溶融した状態で練り試験を行い、時間の経過に伴うトルクの変化を測定した。樹脂の温度170℃では、時間経過とともにトルクが低下しており、樹脂が熱分解により徐々に粘度低下することがわかる。熱分解開始温度以下の温度でも長時間の滞留によって樹脂が分解することが明らかになり、溶融紡糸の際は滞留時間を短くするなど注意を要する。

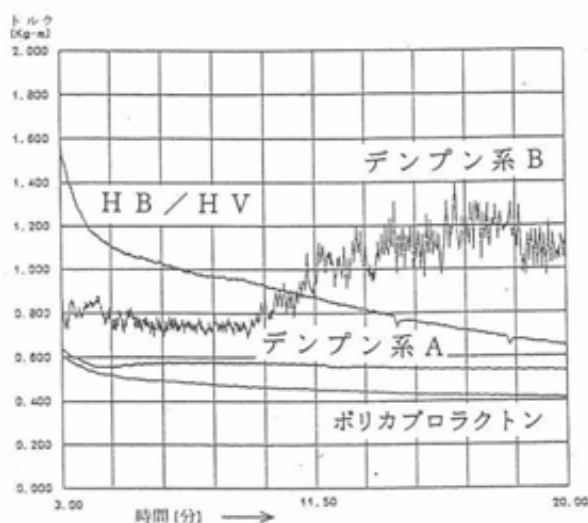


図13 各樹脂の溶融特性

測定温度 HB/HV共重合体：170℃
ポリカプロラクトン：180℃
デンプン系A：150℃
デンプン系B：150℃

3.2.2 ポリカプロラクトン

図14は温度140～200℃での粘度とせん断速度の関係を示す。温度の増加とともに粘度が低下することが明らかである。比較のために、230℃でのポリエチレン(MI 0.9)の粘度とせん断速度の関係を示す。せん断速度 10^2 sec^{-1} における溶融粘度が約 $1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^4$ であるのがモノフィラメントの溶融紡糸に適する粘度であることから、紡糸温度は160～200℃くらいがよいと思われる。また、図13の溶融特性よりポリカプロラクトンは時間経過によるトルクの変化はあまりなく、熱的に安定な樹脂といえる。

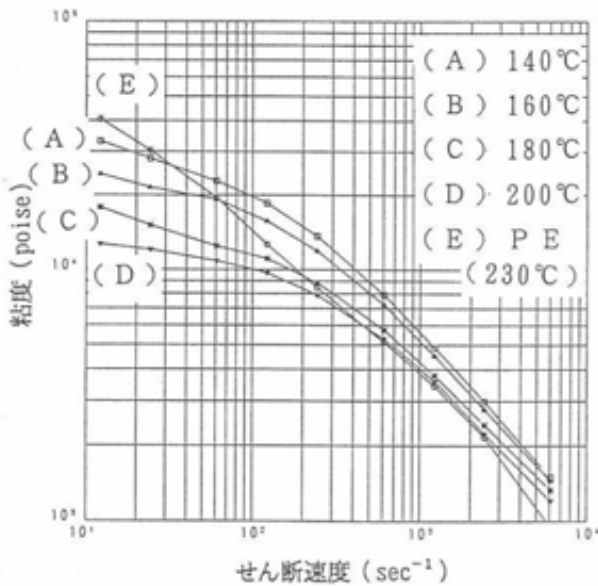


図14 ポリカプロラク톤の溶融粘度

3.2.3 デンブン系A

溶融紡糸の際、一般に樹脂が水分を含んだ場合加熱により発泡し、気泡が発生するので前もって乾燥する必要がある。しかしでんぶん系の樹脂については加工性を改良するために、約2%程度の水が可塑剤として樹脂に含まれている。図15に水分率が異なるデンプン系A樹脂について、温度150℃での溶融粘度とせん断速度の関係を示す。水分率が1.8%のときは、押出しの際、発泡現象が観察された。しかし乾燥した後(水分率が0.7%)は発泡現象は起こらず、良好な押出し特性を示したが、溶融粘度が増加した。加工性という点では、水分はある程度含まれていたほうが溶融粘度が低くなるのでいいが、発泡するため樹脂は前もって乾燥させ水分率を1%以下程度まで下げる必要がある。乾燥方法は真空で、40℃、4日間おこなった。乾燥温度は70℃で融解する成分が含まれているため、低温で行わなければならない。

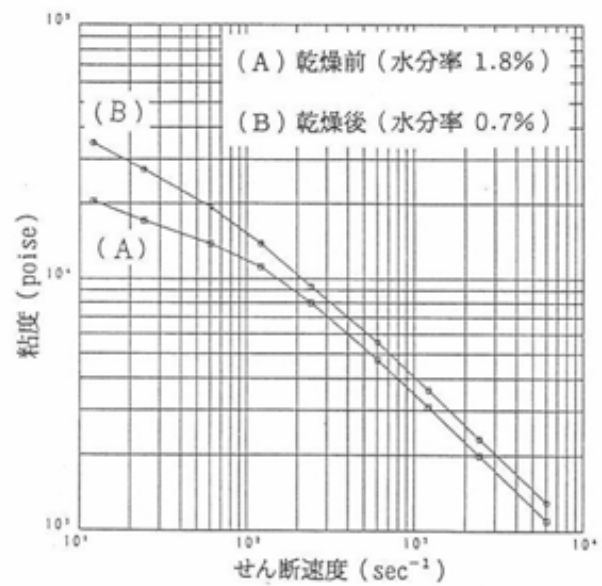


図15 デンブン系Aの溶融粘度(測定温度150℃)

3.2.4 デンブン系B

図16に温度150℃での溶融粘度とせん断速度の関係を示す。乾燥前、乾燥後ともに押出しの際に発泡現象が観察された。また水分率を低くすると溶融粘度が増加し、流動性は悪くなる。図13の練り試験結果から、乾燥したデンプン系B樹脂は練り始めて約10分後ぐらいから発泡が起こり、トルクが上昇する。

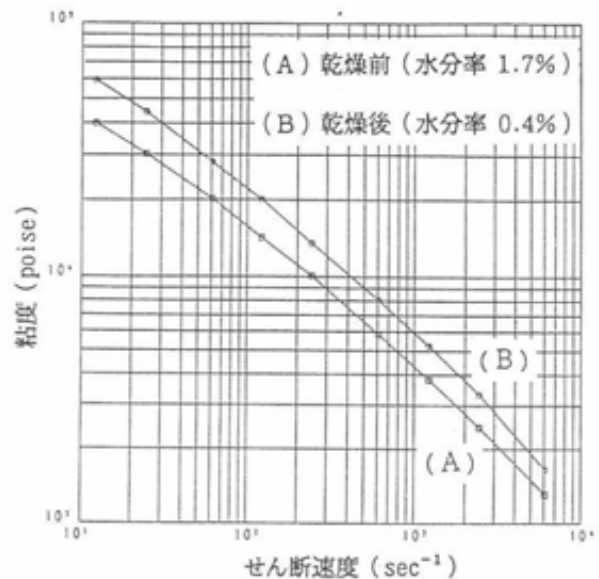


図16 デンブン系Bの溶融粘度(測定温度150℃)

4. ま と め

(1) ヒドロキシブチレート／ヒドロキシバリレート共重合体

融点は157℃、熱分解開始温度は180℃である。樹脂は熱により分解しやすい。また温度が低くても滞留時間が長いと分解するため、温度の厳密な管理と滞留時間をできるだけ短くすることが必要である。

(2) ポリカプロラクトン

融点は68℃、熱分解開始温度は260℃である。熱的に安定であり、温度190℃付近で容易に熔融紡糸できる樹脂である。

(3) デンブン系A

融点は133℃、熱分解開始温度は180℃である。樹脂には約2%の水分が含まれており、熔融紡糸の際に発泡しやすい。そのため樹脂は予め乾燥して水分率を1%程度以下にする必要がある。乾燥方法は真空で、40℃で数日間行うとよい。

(4) デンブン系B

融点は141℃、熱分解開始温度は155℃である。150℃での熔融流動性は低く、また10分程度の滞留で発泡現象が見られる。

文 献

1. 山下, BIO INDUSTRY, 9,530(1992)
2. 土肥, 高分子, 39,272(1990)
3. 望月, 冠, 特公平5-59611
4. 望月, 繊維機械学会誌, 49,69(1993)
5. 岩波, 上村, 高分子論文集, 50,767(1993)
6. 谷口, 梅山, プラスチックス, 45,65(1994)
7. 工業材料, 42,102(1994)
8. 鈴木, 香川, 佐々木, 特公平5-105771
9. 村瀬, 合成樹脂, 39,31(1993)
10. 畠山, 広瀬, 工業材料, 42,34(1994)
11. 菊池, 高分子論文集, 50,797(1993)
12. 土肥, 化学と教育, 38,138(1991)