

研究論文

ポリ乳酸を主成分とするバイオマス複合材料からなる食器の開発

北川陵太郎*1、福田徳生*2、松原秀樹*3

Development of dishes from biomass composites mainly consisting of PLA

Ryotaro KITAGAWA*1, Norio FUKUDA*2 and Hideki MATSUBARA*3

Research and Development Division, AITEC*1

植物原料から作られるプラスチックのポリ乳酸、産業廃棄物であるホタテ貝殻、及び天然鉱物のカオリンという環境負荷の低い素材をブレンドして、バイオマスを主成分とする成形体を開発した。本成形体の食器としての性能を調べるために、JIS S 2029に基づき、耐衝撃性、耐熱性、電子レンジ高周波適正性及び耐久性の試験を行った。いずれの試験においてもJISの規定に適合しており、電子レンジでも使用できることが確認できた。また、本複合材料の射出成形におけるリサイクル性を確認するために、熔融混練回数の異なるリサイクル材料を調製し試験に供した。4回熔融混練したリサイクル材料をバージン材に60wt%配合した場合にも曲げ物性の顕著な変化はなく、本複合材料のリサイクル性は良好であることが分かった。さらに本複合材料の洗浄剤及び温水での洗浄に対する耐久性を曲げ物性により評価した。本複合材料に加水分解抑制剤をさらに添加することにより、曲げ物性の保持率が高くなり、耐久性が向上することが確認された。

1. はじめに

ポリ乳酸は、トウモロコシ等の植物に由来するでんぷんから製造されるポリエステル系のプラスチックであり、大気中のCO₂濃度の増加につながらない工業材料として、その利用が望まれている。しかしながら、ポリ乳酸は耐衝撃性及び耐熱性が低いこと、また、結晶化速度が遅く成形性が悪いという欠点を有することから、多くの企業等が改善に向けて様々な検討を行っている。

筆者等は、これまでにポリ乳酸、ホタテ貝殻、及びカオリンからなるバイオマス複合材料を射出成形することによって、食器として用いる場合に十分な耐衝撃性と耐熱性を有する成形体が得られることを確認している²⁾。本研究はこの成形体を食器として実用化するために行った検討である。まず、食器の金型を用いて射出成形を行い、食器を作製した。この食器の性能を検討するために、JIS S 2029に基づき各種試験を行った。また、本材料のリサイクル性を検討するために、2軸押出機によりバージン材に熱履歴を与えてリサイクル材を作製し、バージン材と混合した場合の物性を評価した。さらに食器として長期間使用することを想定して、耐久性試験を行い、物性を評価した。以下にその結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 原材料及び食器の作製

ポリ乳酸ペレット(トヨタ自動車(株)製 U'z S-32)にホ

タテ貝殻粉末(平均粒径 2~3 μm)、カオリン(平均粒径 5 μm)、さらに添加剤(ゴム系重合体)、結晶核剤(フェニルホスホン酸金属塩)を添加して2軸押出機(株式会社ノベル、φ; 20 mm、L/D; 30)を用いて熔融混練(190~200℃)を行った。各材料の配合比はPLA/ホタテ貝殻粉末/カオリン/ゴム系重合体/核剤=60/20/20/10/1とした。冷却後、ペレット状に切断し、80℃で4時間乾燥した。成形はプラスチック成形加工会社の射出成形機を用いて、表1に示す射出成形条件で行った。金型は、図1に示すような食器の金型を用いて行った。その後、得られた成形体の物性を安定させるために110℃、60minの熱処理を行った。

表1 射出成形条件

型縮力 (ton)	シリンダー温度 (℃)	金型温度 (℃)	金型保持時間 (min)
120	165~200	60	1



図1 成形した食器

*1 基盤技術部(現環境部 環境政策課) *2 基盤技術部(現工業技術部 材料技術室)

*3 基盤技術部(現企画連携部)

2.2 食器としての性能試験

JIS S 2029 に基づき、各種性能試験を行った。各試験は図 1 に示す直径 122mm の食器を用いて行った。

2.2.1 耐衝撃性試験

平らなコンクリート床上に試験用板を設置し、その上に食器を伏せた状態で置き、200mm の高さから硬球（JIS B 1501 に規定する直径 19.05mm のもの）を落下させて破損の有無を調べた。

2.2.2 耐熱性試験

食器を耐熱性板に載せ、140℃に設定した恒温槽中において 60min 保持した。その後、常温で 30min 放冷し、異常の有無を目視により調べた。

2.2.3 電子レンジ高周波適正性試験

高周波出力 500 W の電子レンジで食器を 4min 加熱した後、取り出して 25℃まで放冷した。この操作を 2 回繰り返し、加熱時に食器からのスパークの有無及び異常を目視検査した。また加熱後に外観を目視検査した。

2.2.4 電子レンジ耐久性試験

オリーブ油を食器の容積約 50%まで満たし、①高周波出力 500 W の電子レンジでオリーブ油が 140℃になるまで加熱、②食器を低温槽に入れ-30℃になるまで冷却という操作を行った。①、②の操作を 5 回繰り返し、目視検査をし、さらに上記 2.2.1 項の耐衝撃性試験を行った。

2.3 リサイクル材料を混合した成形体の作製

2.1 節と同様にして、配合比を PLA/ホタテ貝殻粉末/カオリン/ゴム系重合体/核剤=70/10/10/9/1 として 2 軸押出機により熔融混練し、ペレットを作製した。ここで得られたペレットの一部を用いて、同条件で 2 軸押出機によりさらに 1~3 回熔融混練し、リサイクル材料を作製した。混練回数が 1 回のもをバージン材とし、混練回数が 2、3、4 回のもをそれぞれリサイクル材①、②、③とした。バージン材とリサイクル材①~③を用いて、表 2 に示す配合比により各ペレットを混合し、圧縮成形機（榊神藤金属工業所、型締力 10 ton）を用い

表 2 各成形体の配合比

サンプル名	バージン材 (wt%)	リサイクル材① (wt%)	リサイクル材② (wt%)	リサイクル材③ (wt%)
A	100			
B	80	20		
C	80		20	
D	80			20
E	40	60		
F	40		60	
G	40			60

て、190℃、15min のプレス成形を行い、成形体 A~G を作製した。それぞれの成形体の物性を曲げ試験により評価した。

2.4 加水分解抑制剤を添加した成形体の作製

加水分解抑制剤（日清紡績㈱製 カルボジライト）を用いて 2.1 節と同様に 2 軸押出機により熔融混練を行った。加水分解抑制剤の添加量は、PLA/ホタテ貝殻粉末/カオリン/ゴム系重合体/核剤=70/10/10/9/1 という配合に対して外割で 1 wt%添加した。得られたペレットを用いて、射出成形機（榊名機製作所、型締圧 70 ton）により試験片用金型を用いて成形し（シリンダー温度；180~190℃、金型温度 60℃、金型保持時間 60 秒）、厚さ 5 mm、長さ 154mm、幅 12.7 mm の試験片を得た。

2.5 耐久性試験

2.4 節で得られた試験片を用いて耐久性試験を行った。大規模食堂での使用を想定し、①次亜塩素酸ソーダ（300 ppm）に 5 分間浸漬、②水洗い、③温水（85℃）で 25 分間すすぎ、④80℃で 30min 乾燥という手順で洗浄を行った。①~④の操作を繰り返し行い、最大 372 回を行った。洗浄後の成形体の物性を曲げ試験により評価した。

2.6 物性評価

曲げ試験は JIS K 7171 に準じて、試験速度を 2 mm/min として行った。曲げ物性としては、曲げ強度、曲げ弾性率、及び曲げ破壊ひずみを求めた。

3. 実験結果及び考察

3.1 射出成形による食器の作製

表 1 に示す条件で射出成形を行ったところ、1 サイクル 1.5min で成形体を得られた。また、金型として食器形状（図 1）のものを用いたが成形状態は良好であった。金型温度については、今回の検討により 60℃が最適条件だということが分かった。50℃に設定すると、本複合材料の流動性が低いため成形体表面にフローマークが見られた。また、70℃に設定すると、取り出し時に成形体が柔らかく変形するという問題が生じた。

なお、表 1 に示す条件により他の形状の食器も成形可能であることを確認した。

3.2 食器性能の評価

2.2 節に示す食器の性能試験の結果を表 3 に示す。表 3 にあるように、耐衝撃性、耐熱性ともに JIS の規定に適合していた。耐衝撃性試験では、硬球を落下した後に破損の有無を調べたが、食器表面にキズがつくことはなく、異常がないことが確認できた。また耐熱性試験では、140℃の恒温槽に入れた後に変形や変色がないか確認したが、異常は見られなかった。また電子レンジ高周波適正性及び電子レンジ耐久性試験により、電子レンジでの

表3 食器の性能試験結果 (JIS S 2029)

試験名	結果
耐衝撃性試験	破損、ひび割れ等の異常は認められなかった。
耐熱性試験	変形、変色等の欠陥となる異常は認められなかった。
電子レンジ高周波適正性試験	加熱中にスパーク及び異常はなく、加熱後も変形、変色等欠陥となる異常は認められなかった。
電子レンジ耐久性試験	変形、変色及び破損ひび割れ等の欠陥となる異常は認められなかった。

使用が可能であることが分かった。電子レンジ耐久性試験では、140℃と-30℃を交互に繰り返すという過酷な条件で試験を行ったが、変形、変色等見られなかった。以上の結果より、本複合材料を用いた成形体は食器としての性能を十分に有していると考えられた。

3.3 リサイクル材料を混合した成形体の物性値

2.3節で得られた成形体A~G(表2)の曲げ物性について検討した。図2に、各成形体の曲げ強度と曲げ弾性率を示した。バージン材のみからなる成形体Aと比較して、B~Gにおいて顕著な差がないことが分かった。特に熱履歴が最もかかっているリサイクル材③を60wt%含有している成形体Gにおいても、曲げ強度、弾性率共に低下が見られなかった。この結果より、本複合材料のリサイクル性は良好であることが分かった。

3.4 耐久性試験後の物性評価

加水分解抑制剤の有無が成形体の耐久性に及ぼす影響

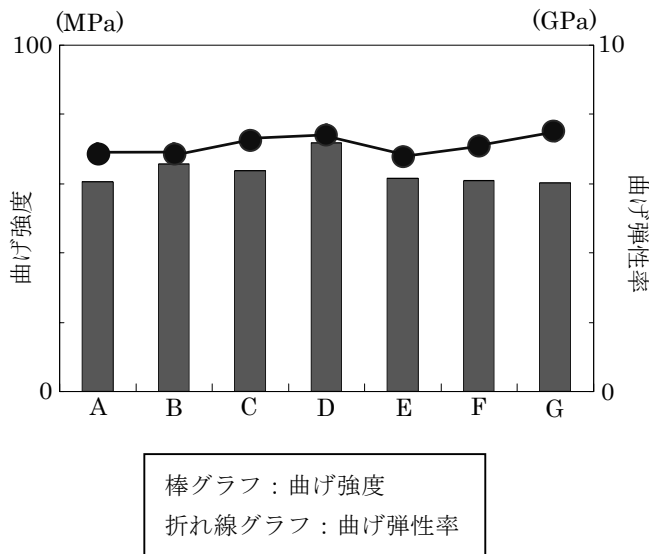


図2 各成形体の曲げ物性

を評価した。図3には、耐久性試験前の曲げ強度、曲げ弾性率、曲げ破壊ひずみの値を1として、洗浄回数により曲げ物性がどのように変化するかを示した。曲げ強度、曲げ弾性率、曲げ破壊ひずみのいずれにおいても、加水分解抑制剤を添加した場合に耐久性が向上していることが分かった。特に、曲げ弾性率については、加水分解抑制剤の添加により顕著に保持率が高くなった。今回用いた加水分解抑制剤はジイソシアネートを触媒存在下で脱炭酸縮合することによって得られるポリカルボジイミド

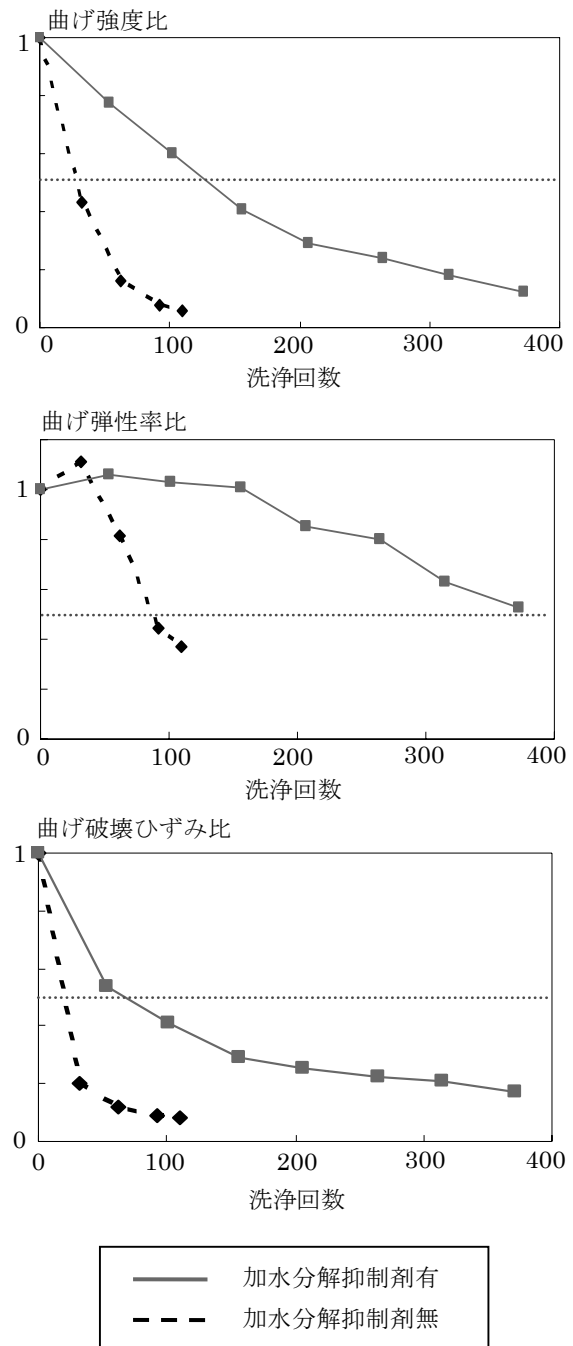


図3 耐久性試験後の曲げ物性

であり、安全性に優れていることから、食器として用いる本複合材料に適している。カルボジイミド基がポリ乳酸末端のカルボキシル基と反応することにより、ポリ乳酸の加水分解を促進する酸触媒を失活させるため耐久性の向上につながったと示唆される³⁾。今回用いた加水分解抑制剤は、ポリ乳酸にホタテ貝殻やカオリンが含まれている本複合材料においても加水分解を抑制し、耐久性向上に寄与することが分かった。

4. 結び

本検討の結果をまとめると以下の通りである。

- (1) 食器の金型を用いて、射出成形を行った。成形時間は、1サイクル90秒と比較的短時間で成形ができた。
- (2) 食器としての性能試験を JIS S 2029 に基づいて行ったところ、耐衝撃性、耐熱性は食器として用いるのに十分な物性を有していることが確認できた。また電子レンジでも使用可能であることが確認できた。
- (3) 熱履歴を与えることで、本複合材料のリサイクル性

を評価した。リサイクル材料を 60 wt%加えた場合にも曲げ物性の低下が見られずリサイクル性は良好であることが分かった。

- (4) 本複合材料に加水分解抑制剤を添加し、食堂での利用を想定した耐久性試験を実施した。加水分解抑制剤の添加により物性の低下が大幅に抑制され、耐久性が向上していることが分かった。

謝辞

瀬戸製土(株)には試料作製、耐久性試験にご協力いただいた。ここで深く謝意を表す。

文献

- 1) 加藤誠 : 成形加工学会第 14 回秋季大会研究発表要旨集, P239 (2006)
- 2) 北川, 福田, 松原 : 愛知県産業技術研究所研究報告, 6, 6 (2007)
- 3) 望月政嗣 : バイオマスプラスチックの高機能化・再資源化技術, P31 (2008) , エヌ・ティー・エス