SCF を用いたポリ乳酸の射出成形 およびその発泡体の特性に関する研究

国 宗 範 彰^{*1}・長 澤 次 男^{*1}・玉 田 周 平^{*1}・国 宗 敬 弘^{*1}
山 田 和 志^{*2}・Supaphorn Thumsorn^{*2}・Yew Wei Leong^{*2}・濱 田 泰 以^{*2}

Injection Molding of Poly(lactic acid) Using Supercritical Fluids and Some Properties of the Foamed Specimens

Kunimune, Noriaki^{*1}/Nagasawa, Tsugio^{*1}/Tamada, Shuhei^{*1}/Kunimune, Takahiro^{*1}/
Yamada, Kazushi^{*2}/Supaphorn Thumsorn^{*2}/Yew Wei Leong^{*2}/Hamada, Hiroyuki^{*2}

Recent years, emission of greenhouse gases discharged by the consumption of fossil fuels are increasing. As a result, huge problems such as global warming and environmental pollution have been created. Therefore, it is important to reduce use of fossil fuels and develop the alternative to petroleum. Poly(lactic acid) (PLA) is a biomass and biodegradable polymer, which is expected as an alternative material of other polymers. However, PLA has some disadvantages such as high viscosity, high density, low thermal resistance and so on for injection moldings. The use of PLA in injection molding parts is still limited due to these disadvantages. In order to solve these disadvantages of PLA, we have investigated the injection molding of PLA by applying Supercritical Fluid (SCF) technique. In this study, it is revealed that injection pressure decreased to about 60% as compared with conventional injection pressure. And we also discuss the mechanical, thermal and dielectric properties on the basis of the results of tensile test, Izod test, DMA, and dielectric measurement. Specific tensile modulus and strength of specimens decreased on increasing the percentage of foam in the specimens. On the other hand, specific Izod impact strength of specimens didn't decrease. In addition, the value of dielectric constant and loss decreased on increasing the percentage of foam in the specimens. Therefore, by this SCF foaming technique we showed that we can easily produce impact-resistant and low dielectric materials of PLA.

Key words : Injection molding/Poly(lactic acid)/Supercritical Fluid

1. 緒 言

21 世紀に入り、人類は「文明の危機」「転換点」に立ち至ったと思える状況を迎えている。すなわち、昨今地球の異常気象は頻発し、その原因を、温暖化と CO₂ の因果関係に求めるようになってきている。また限りある石油の限

界も明確になりつつある現在、石油を大量消費してきたこれまでの消費文化から、省エネルギーの方向に舵を切った。特に石油枯渇も視野に入りだし、サトウキビのショ糖を原料に石油代替のバイオエタノールにも展開する広がりを見せている。

このように環境への負担を軽くし、継続的に再生可能なバイオマスが注目されている。プラスチックの分野では、トウモロコシデンプンから生産する PLA が注目され開発されてきた。我が国においては、バイオテクノロジー戦略大綱、バイオマスニッポン総合戦略でその普及と開発が宣言され実現を急がれている。2005 年の愛知万博では、バイオマス由来のプラスチックを使用した各種資材の使用モデル実験が行われ、その後も、電気電子業界、自動車業界でそれぞれ、携帯、パソコンの筐体、自動車内装等に使用されてきている。なかでも PLA は古くから応用展開につ

^{*1} (株)クニムネ
東大阪市高井田 14-8 (〒577-0053)
Kunimune Co., LTD.
14-8, Takaida, Higashi-Osaka, Osaka, 577-0053, Japan
nagasawa@kunimune.co.jp

^{*2} 京都工芸繊維大学
京都市左京区松ヶ崎海道町 (〒606-8585)
Kyoto Institute of Technology
Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan
2010. 1. 28 受理

いて検討がなされてきた。

PLA は云うまでもなく、植物性由来原料から生産できるため、石油を原料とする樹脂と異なり、環境に優しい樹脂として、その重要性は最近とみに増大している。また超臨界流体 Supercritical Fluid (SCF) を使用した成形は従来の化学発泡に比べ、成形品内部に発生する泡の制御が比較的容易であることや、樹脂に対する化学的悪影響がないので注目されてきた。しかしながら、SCF を使用して PLA を射出成形する技術、流動特性、発泡の制御、そこから得られる成形体の性能までの研究は多くない。また、この技術を縦横無尽に使用して生産に活用できるほどには至っていない。本報では SCF として N_2 を使用した PLA の射出成形および、発泡体の特性に関し検討したので報告する。

2. 実 験

2.1 材料および成形材料調整

本実験に用いた材料は、PLA としてユニチカ(株)製のテラマック TE-2000、発泡助剤；核剤として日産化学工業(株)のフェニルフォスホン酸亜鉛；エコプロモートを使用した。これら材料を用い、核剤を含まない組成および核剤を含む組成を取り上げた。ここで混合組成としては PLA/核剤を 99/1(wt%) に固定している。核剤は(株)日本製鋼所

製 2 軸押出機 TEX 30 SS にて TE-2000 をベースポリマーとし 10 wt% の核剤マスターペレットを作成した。このマスターペレット加工条件はシリンダー温度 200℃、スクリュウ回転数 200 rpm、2 ベント（供給側はオープンベント、吐出側は真空ベント）とした。

2.2 試験片作成

これらコンパウンド材料を射出成形にて、ダンベル試験片および平板試験片を成形した。成形条件は表 1 にまとめた。作製した各組成チップを結晶化、除湿乾燥し、射出成形機（東洋機械金属株 SI-180 III）にてダンベル片、および平板を成形し測定に供した。また射出成形は通常性成形と SCF 注入のみの成形、さらに SCF 注入とコアバックを組み合わせ、発泡倍率約 1.7 倍までのサンプルを成形した。表 2 に主たる成形条件をまとめた。成形に使用した N_2 の SCF 注入は図 1 のような装置を使用し注入量は 0.14 wt% とした。

2.3 試験

作製した試験片を用いて、発泡倍率を測定するため、密度測定を行った。また試験片の断面の SEM 観察をおこない、発泡の状況を観察した。さらに静的引張試験、ノッチ

Table 1 Injection molding condition of Specimens

Parameter	Unit	Condition
Cylinder Temperature	℃	200
Mold Temperature	℃	20
SCF Pressure	MPa	19
SCF Injection period	s	1
Cycle Time	s	43
Injection molding pressure	MPa	150/70 * 1, 95 * 2, 70 * 3

*1: Conventional molding; Injection pressure / Holding Pressure, PLA

*2: SCF molding; Injection pressure, PLA

*3: SCF molding; Injection pressure, PLA / Nucleating Agent 1 %

Table 2 Densities and expansion ratios of foam for each sample

Sample	Density g/cm ³	Expansion Ratio of Foam
PLA conventional	1.256	1.000
PLA + NA molding	1.268	1.000
PLA SF	1.159	1.084
PLA + NA SF	1.232	1.029
PLA SF + CB	1.103	1.139
PLA + NA 0.2 mm	1.151	1.102
PLA SF + CB	0.981	1.281
PLA + NA 0.5 mm	1.072	1.182
PLA SF + CB	0.833	1.508
PLA + NA 1.0 mm	0.875	1.449
PLA SF + CB	0.749	1.678
PLA + NA 1.5 mm	0.761	1.667

Fig.1 Illustration of injection molding machine system equipped with a SCF-gas unit, which is supplied from Toyo Machinery & Metal Co. Ltd.

無し Izod 衝撃試験および DMA 測定を行なった。また一部の試験片について誘電測定をおこなった。各試験を以下に細述する。

2.3.1 静的引張試験

得られたダンベル試験片を室温下で Instron 社の Instron 4206 万能試験機を使用して 10 mm/s の引っ張りスピードで測定した。

2.3.2 Izod 衝撃試験

得られたダンベル試験片を室温下で(株)東洋精機製作所の Izod 試験機 DG-1 B を使用して、振り子の位置エネルギー 5.5 J でノッチなしの条件で測定した。

2.3.3 SEM 観察

得られた Izod 衝撃試験の破壊面を日本電子(株)の JSM-5200 型走査型電子顕微鏡を使用して観察した。

2.3.4 DMA 測定

得られたダンベル試験片を使用して、TA Instruments 社の DMA 2980 にて動的粘弾性温度特性を測定した。

2.3.5 密度測定

得られたダンベル試験片の密度を島津製作所 micrometries にて室温にて測定した。

2.3.6 誘電測定

得られたプレート試験片を使用して室温下の周波数特性を横河ヒューレットパッカード社の 4274 A マルチフリケンシ- LCR メーターを用いて 100 Hz~10 kHz にて測定した。

3. 結果および考察

3.1 流動性

図 2 からわかるように、超臨界性の N_2 を 0.14 wt% 注入することにより、射出圧力は超臨界性の N_2 を注入しない場合に比較して 47%~60% までに低減できる。SCF を注入することにより樹脂の流動性は高くなる。この SCF 注入による射出圧力低下は定性的には以下のように考えられている。

すなわち、大嶋らの先駆的研究によれば CO_2 を低密度ポリエチレン (LDPE) に溶解させ、押出機先端でのキャピラリーを流れる際の粘度低下を測定確認し¹⁾、これは CO_2 が可塑剤として作用するためとされている。また最近ではポリプロピレン (PP) に CO_2 を高圧レオメータで溶解させ粘度低下が測定されている。これは CO_2 の溶解により、ポリマーの自由体積が増加し、このために溶融粘度が低下するとしている²⁾。

Fig.2 Comparison of injection molding pressure for each molding method

また図 2 によれば、核剤 NA を添加した系の方が、核剤なしに比べ、流動性が増している。この理由は、金型内の樹脂流動途中においては発泡と泡の再溶解過程³⁾を流動時の流路変化による圧力変化を繰り返しながら樹脂が金型に充填されていく。流動先端では泡が破裂しながら流動するといわれており⁴⁾、核剤がある場合、ポリマー流動先端を含むポリマー中の泡は、核剤なしに比べより均一な泡となっている。このため、核剤がない場合は不均一で大きな泡が流動先端で破裂し易く、この破裂したガスが流動先端の金型に充填し樹脂を流れにくくするものと推定している。逆に核剤を含む場合は、樹脂の流動途中で発生する泡が細かく均一性である。このため樹脂流動先端での泡の破裂が少なく、樹脂の流動性を良くしたと推察される。この結果は、PLA 樹脂はその耐熱性改良のため、結晶化核剤を併用して使用することが多く、実用面から興味ある結果である。この挙動に関しては今後の詳細な解析が必要であるが、本報では現象の報告に留める。

3.2 成形条件と発泡

通常の射出成形では射出圧力をかけたあと、十分な保持圧力をかけて成形品の形状を仕上げ成形する。これに対し、SCF を使用する成形では射出圧力のあと、保持圧力なしで成形品となすことができ、この保持圧力なしの瞬間に成形品内部に泡を形成する⁵⁾。さらに、コアバック (Core back: CB) と称される金型の一部開放操作により、成形品内部の発泡はさらに顕著に発現する⁶⁾。

このようにして得られた成形品の平均密度および発泡倍率を表 2 に示す。ここで、発泡倍率は通常成形で得られた成形品密度を各成形法で得られた密度で除して求めた。表 2 よりわかるように、大略の発泡倍率はコアバック量でほぼ決まる。細かな比較をすると、同一条件で成形しても、核剤のある試料の方が僅かに発泡倍率は低い。

また SCF を注入しただけでは発泡倍率も低く、発泡も成形品中央部に限られている。この場合、図 3 A に見られるようにスキン・コア構造は不明確で、無いに等しい。樹脂を金型内へ射出した直後にコアバックを施すことにより図 3 B または C のように明確なスキン・コア構造をとる。また、コアバックを増やすとスキン層の厚みはやや減る傾向にあるようであるが、その厚さ変化は僅かである。試験片は金型表面から冷却が開始され、充填直後の「10 分の数秒後」のコアバックの時間までには、試験片中央部の樹脂温度が高くゴム状態 (T_g 以下とならない) である。このゴム状態の樹脂部が発泡し、既に T_g 以下の温度に達し、ガラス状態となっている試験片表面部は発泡しない。これがスキン・コア構造の形成原理である。

また図 4 に各成形条件 (コアバック、核剤) 差による試験片中央部の発泡状態の断面観察結果を示す。これより核剤の存在が明確に泡の細分化をもたらすことがわかる。発泡倍率の基本となる成形体の体積総量は、表 2 に示すようにコアバックの量でほぼ決まるが、泡の細かさを決定する要因は、図 4 のように、泡の発生のきっかけとなる核剤の存在により細分化される。さらに詳細にみればコアバックの開放量の大きい条件でより細かな泡となる傾向も視える。この発泡機構の詳細説明は本研究のみではできないが、発泡核剤の存在や、コアバックによる発泡圧力開放速度やコ

Fig.3 SEM photographs of typical skin-core structure on the fracture surface of specimens, PLA/NA 1 wt% ; (A)SCF and thickness is ca. 2 mm, (B) SCF + CB(1 mm) and thickness is ca. 3 mm, (C) SCF + CB(1.5 mm) and thickness is ca. 3.5 mm

アバックの最適量を選ぶことにより、より細かい泡を多量に発生させることが出来る。

3.3 力学特性

3.3.1 引張特性

表3に各サンプルの発泡倍率と降伏強度、引張弾性率、破断伸度を示す。発泡により成形品の引張特性（降伏強度、

Fig.4 SEM photographs of typical foam cell structures at fracture surface for each injection molding condition

引張弾性率）は発泡倍率とともに低下する。これは、他の一般樹脂⁵⁾や山口らがPLA樹脂の発泡倍率の低い試験に関し、報告している傾向⁷⁾と同一である。

また発泡倍率とこれらの値の積である比弾性率を図5に、比強度を図6に示す。この場合でも発泡品は非発泡品に比較して低下傾向を示す。これは実際の発泡体が図7の上図の単純並列モデルならば、比弾性率や比強度は発泡倍率に依存せず一定⁸⁾である。しかしながら、図5および6のように、発泡倍率の増大とともに低下傾向を示した。これは、図7に示す複合並列モデル構造となっているためと考えられる。すなわち非発泡のポリマーバルクと発泡が単純に並列化されているのではなく、発泡により強度や弾性率を低下させる泡が、ポリマーバルクに直列に入りこんでいる構造である。

一方、表3からわかるように引張破断伸度と発泡倍率の関係は、両者の間に弾性率や強度のような依存性はないと考えられ、ほぼ一定である。

3.3.2 Izod 衝撃特性

図8には比Izod強度と発泡倍率をプロットした。核剤添加・非添加系いずれも低発泡倍率の領域で一旦低下し、その後、発泡倍率が高くなると、わずかに非発泡を上回る値となる。PLAは通常成形で得られる非発泡状態ではどちらかといえば衝撃に弱い部類の樹脂に分類されているが、発泡することで衝撃特性をわずかに改善できること

Table 3 Mechanical properties for samples which have different molding conditions

Sample	Expansion Ratio of Foam	Modulus GPa	Yield strength MPa	Elongation at break %
PLA conventional	1.000	3.03	55	3.7
PLA + NA molding	1.000	3.03	53	4.7
PLA SF	1.084	2.83	46	3.4
PLA + NA SF	1.102	2.91	47	4.1
PLA SF + CB	1.139	2.56	40	4.0
PLA + NA 0.2 mm	1.449	2.66	41	4.1
PLA SF + CB	1.281	2.20	33	3.3
PLA + NA 0.5 mm	1.182	2.20	37	2.4
PLA SF + CB	1.508	1.76	27	3.0
PLA + NA 1.0 mm	1.449	1.83	27	3.1
PLA SF + CB	1.693	1.45	21	3.6
PLA + NA 1.5 mm	1.667	1.46	20	4.0

Fig.5 Specific modulus as a function of expansion foam ratio, PLA : only PLA, PLA + NA : PLA = 99 wt% + Nucleating Agent = 1 wt%

Fig.6 Specific yield strength as a function of expansion foam ratio, PLA : only PLA, PLA + NA : PLA = 99 wt% + Nucleating Agent = 1 wt%

ができる。このことは PLA の成形品の応用において重要な知見である。

このように発泡させることにより「衝撃エネルギーの吸収が増す」原因は「発泡体では衝撃力の伝達速度が非発泡体より遅く、ゆっくり衝撃波が伝達される間に、衝撃エネルギーが吸収される」ためと考える。すなわち発泡体は気体とプラスチック固体が混在する状態である。発泡倍率が高くなるほど衝撃力の伝播も遅くなる。衝撃力伝播速度は

Table 4 Normalized acoustic velocity and Specific Izod strength

Sample	Expansion Ratio of Foam	normalized acoustic velocity	Specific izod strength KJ/m ²
PLA conventional	1.000	1.00	14.1
PLA + NA molding	1.000	1.00	14.4
PLA SF	1.084	1.01	15.8
PLA + NA SF	1.102	1.00	15.6
PLA SF + CB	1.139	0.98	14.8
PLA + NA 0.2 mm	1.449	0.98	13.8
PLA SF + CB	1.281	0.96	15.0
PLA + NA 0.5 mm	1.182	0.93	12.8
PLA SF + CB	1.508	0.94	14.2
PLA + NA 1.0 mm	1.449	0.94	14.3
PLA SF + CB	1.693	0.90	15.0
PLA + NA 1.5 mm	1.667	0.90	15.6

Fig.7 Schematic mechanical model of bulk polymer and foam parts, upper model : simple parallel model, lower model : modified parallel model

Fig.8 Specific Izod Strength as a function of expansion foam ratio, PLA : only PLA, PLA + NA : PLA = 99 wt% + Nucleating Agent = 1 wt%

通常以下の式によるとされており、等方性固体（波長にくらべ細い棒の中の縦波）では以下の如く⁹⁾簡単になる。

$$V = (E/d)^{1/2}$$

今回の PLA 測定結果を上式で算出し、発泡倍率 1 の算出値で規格化して発泡倍率に対しまとめると表 4 のようになる。すなわち、発泡により衝撃歪が吸収され、歪の伝わる速度が低下している。このため、比 Izod 破壊強度がやや増大したのではないかと考えられる。

3.3.3 動的粘弾性特性

核剤入りのサンプル系について、発泡による動的粘弾性

特性の変化をみた。図9に各サンプルの貯蔵弾性率の温度特性を示す。3.3.1の静的測定と同様、貯蔵弾性率は発泡倍率とともに低下する。また図10に各サンプルの損失弾性率の温度特性を示す。ガラス転移温度に由来する損失弾性率のピークは発泡により低下するが、そのピーク温度はほとんど変わらない。

3.4 誘電特性

核剤入りのサンプル系について、室温における誘電特性を測定した。その結果をコール・コールプロット¹⁰⁾し、誘電率および緩和強度を求めた。コール・コールプロットの例を図11に示す。また、その結果を表5にまとめた。発泡することにより誘電率は低下する。いいかえれば発泡により容易に低誘電率の成形品が得られることを意味し、実用的に有用な知見である。

図12のように、誘電緩和強度は発泡とともに一気に低下しその後わずかに低下傾向を示す。また表5のように、緩和時間の分布を示す β は1より小さく（デバイモデル $\beta=1$ ）、緩和時間の分布を持つモデルで近似¹¹⁾できる。発泡倍率が高くなるに従って、 β は低下し緩和時間の分布は未発泡品より広がっている。これは発泡により緩和に関連するPLA分子鎖の運動性が乱され緩和時間の分布が広がっていることを意味するが、発泡がPLA分子鎖の運動性に与えるメカニズムについては今後の詳細な研究と

Fig.9 Storage modulus curves of each sample (PLA/NA 1%) for different expansion ratios of foam

Fig.10 Loss modulus curves of each sample (PLA/NA 1%) for different expansion ratios of foam

解析が必要である。

4. 結 言

ポリ乳酸樹脂に超臨界性の窒素ガスを注入する射出成形および発泡成形特性に関して以下の様な結論を得た。

PLAもSCFを注入した樹脂は通常樹脂にくらべ熔融粘度が約60%に低下するが、核剤併用により更に低下することが判った。これは流動性の悪いPLAの改質に適した方法といえる。

PLA成形品はSCFおよびコアバック使用により明確なスキン・コアを形成する。発泡成形品のスキン厚みはほぼ一定であるが、コアバック量が増大すると僅かに低減する。発泡倍率はコアバック量でほぼ決定されるが、泡の大きさ

Fig.11 Cole-Cole plot for the PLA/NA 1% sample that was molded by conventional injection molding method

Table 5 Results of dielectric measurement for each sample of PLA/NA 1 wt%

Expansion Ratio of Foam	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

ϵ_{∞} : the dielectric constant estimated by the Cole-Cole plots for frequency $\rightarrow\infty$

ϵ_0 : the dielectric constant estimated by the Cole-Cole plots for frequency $\rightarrow 0$

$\Delta\epsilon$: calculated by the equation $\Delta\epsilon = (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})$

β : the distribution parameter estimated by Cole-Cole Plots

Fig.12 Dielectric relaxation strength as a function of expansion ratio of foam for 1 wt%NA sample

は核剤使用で相当程度細分化され、コアバック併用により(特定のコアバック条件ではあるが)さらに細分化されることが判った。

力学特性のうち引張弾性率や強度は、発泡倍率とともに低下するが、比弾性率および強度も低下する。これは単純気体相と単純ポリマー相からなる単純並列モデルではなく、単純ポリマー相に欠陥が同時に存在する複合モデルで説明できる。

一方、比 Izod 強度は未発泡成形品より高く、発泡品中の泡の存在により応力の伝達速度が低下することで理解できる。発泡により比 Izod 衝撃特性が改良されることは、実用的に有用に活用できる。

弾性率と同様、発泡により貯蔵弾性率は低下し、ガラス転移に伴う損失弾性率のピーク温度は、発泡によりほとんど変化しない。

さらに誘電率および誘電緩和強度は発泡により低下するが、誘電率の低下現象は実用上有用な知見である。

参 考 文 献

- 1) Areerat, S., Nagata, T. and Ohshima, M.: *Polymer. Eng. Sci.*, **42**(22), 34(2002)
- 2) 大嶋正裕: 高分子, **56**(2), 70(2007)
- 3) 大嶋正裕: 成形加工, **20**(8), 550(2008)
- 4) 岡本昭男: 自動車部材への応用を中心とした樹脂発泡成形技術と適応事例, 技術情報協会, 116(2009)
- 5) 上園裕正: 自動車部材への応用を中心とした樹脂発泡成形技術と適応事例, 技術情報協会, 94(2009)
- 6) 岡本昭雄: 自動車部材への応用を中心とした樹脂発泡成形技術と適応事例, 技術情報協会, 106(2009)
- 7) 山口和三ら: 和歌山県立工業技術センター技報, 6(2003)
- 8) 和田八三久: 高分子の固体物性, 371, 倍風館(1971)
- 9) 日本化学会編: 化学便覧, 基礎編, 563, 丸善(1975)
- 10) Cole, K. S. and Cole, R. H.: *J. Chem. Phys.*, **9**, 341(1941)
- 11) 角戸正夫ら: 高分子の構造と物性, 第3刷, 丸善, **221**(1966)