

ポリ乳酸と石油系プラスチックの屋外暴露試験

吉田 昌充, 山岸 暢, 大市 貴志, 金野 克美

Outdoor Weathering Test of Polylactic Acid and Petroleum-based Plastics

Masamitsu YOSHIDA, Tohru YAMAGISHI,
Takashi OHICHI, Katsumi KONNO

キーワード：バイオマスプラスチック, ポリ乳酸, 耐候性, 屋外暴露試験

1. はじめに

近年, 原油枯渇や環境負荷への懸念や配慮から, 再生可能な資源を活用した循環型社会の構築が求められている。トウモロコシなどから得られるデンプンを原料としたポリ乳酸は, バイオマスを原料としたプラスチックを代表する材料のひとつである。

ポリ乳酸は, 最近では袋やフィルムをはじめとする用途に使われており, 今後, 更なる利用拡大が期待されている^{1)~4)}。ポリ乳酸を耐久性が必要な用途への利用を考えた場合, 耐候性などの耐久信頼性が求められる。

本報では, ポリ乳酸を屋外暴露したときの機械的強度や色調の経時変化を測定し, 石油系プラスチックとの比較評価した結果を報告する。

2. 試験方法

2.1 材料

試験に使用したプラスチック材料は, バイオマスプラスチックのポリ乳酸には標準グレードと耐久グレードの2種類であり, 比較試料として, 石油系プラスチックのポリプロピレン (PP), 高密度ポリエチレン (HDPE), ポリスチレン (PS), アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体 (ABS) の4種を使用した。表1に, 各樹脂の概要を示した。なお, ポリ乳酸の耐久グレードは, 同標準グレードと比較し比重が大きく, 材料全体に含まれるバイオマス由来成分 (バイオマスプラスチック度) が65.0%であることから⁵⁾, フィラーを充填した材料と推察される。

2.2 試験片の調製方法

屋外暴露試験に使用した試験片は, 後述の引張試験用とし

て, JIS K 7113に準拠した2mm厚さの1号形試験片と同じく後述の曲げ試験用試験片 (2mm厚さ×25mm幅×120mm長さ)を採用した。

表1 使用したプラスチック材料

材 料	メーカー	グレード	備 考
ポリ乳酸 標準グレード	ユニチカ(株)	テラマック TE-2000	比重:1.25
ポリ乳酸 耐久グレード	ユニチカ(株)	テラマック TE-8300	比重:1.47
ポリプロピレン (PP)	(株)プライムポリマー	プライムポリプロ J715M	ブロック 共重合体
高密度ポリエチレン (HDPE)	日本ポリエチレン(株)	ノバテックHD HJ560	—
アクリロニトリル・ブタジエン・ スチレン共重合体(ABS)	日本エイアンドエル(株)	クララスチック GA-501	—
ポリスチレン (PS)	日本ポリスチレン(株)	G430	一般用

各種試験片の調製は, 以下のように行った。ポリ乳酸標準グレードは, 着色剤を添加しないナチュラル色の試験片と白色及び黒色に着色した試験片を調製した。白色に着色した試験片は, 酸化チタン系着色剤マスターバッチ (大日精化工業(株)製BR-RM MK1459)を使用した。これを試験片中の白色顔料含有量が2.5質量%になるよう射出成形時にベース樹脂に配合して調製した。黒色に着色した試験片は, カーボンブラック系粉末状着色剤 (東京インキ(株)製PF AB36-75K3)を使用した。この着色剤が10質量%になるように2本ロールを用いて溶融混練・粉碎したものをマスターバッチとした。これを用いて試験片中の黒色顔料含有量が0.5質量%になるよう配合して射出成形した。なお上記ポリ乳酸標準グレードのナチュラル色試験片及び白色・黒色着色試験片の射出成形は, シリンダ温度210~220℃, 金型温度30℃に設定して行った。

事業名：経常研究

課題名：バイオマスプラスチックの耐久性改良に関する研究

ポリ乳酸耐久グレードは、着色剤を添加しないナチュラル色のままで射出成形（シリンダ温度200～210℃設定、金型温度30℃設定）した後、100℃で15分間の加熱処理によりポリ乳酸を結晶化させた。

PP, HDPE, PS, ABSは、着色剤を添加しないナチュラル色のままで射出成形を行い、試験片とした。

2.3 屋外暴露試験

屋外暴露試験は、JIS K 7219に準拠し、北海道立総合研究機構 工業試験場屋上（北緯43° 4' 51"，東経141° 20' 15"）において実施した。試験片の向きは南向き、水平に対する仰角は45°とした。図1に試験状況を示した。試験期間は平成21年2月から平成23年2月までの24ヵ月とし、試験片は1, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21及び24ヵ月後に採取した。採取した試験片は、水洗し表面の水分を拭った後、温度23±2℃、相対湿度50±10%の雰囲気下に150時間以上放置した。その後、引張試験、曲げ試験、色調変化の測定を行った。

また屋外暴露試験時の気象データは、気象庁ホームページより入手した。図2に、札幌の月平均気温及び降水量月合計を示した。なお、試験期間中の年間を通した平均気温は9℃、平均年間降水量は1235mmであった。



図1 屋外暴露試験（札幌市内 工業試験場屋上）

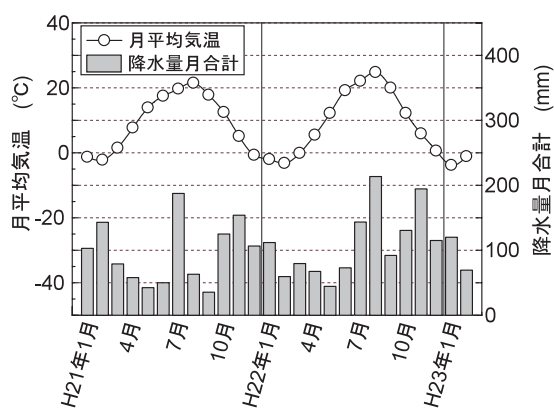


図2 屋外暴露試験地（札幌市）の気象

2.4 引張試験

引張強さの評価は、JIS K 7113に準拠して行った。引張試験は、万能材料試験機（株式会社島津製作所製オートグラフAG-250kND）を用いて試験速度5 mm/min、試験片数は暴露前が5片、暴露後が3片とした。引張強さは、単位断面積あたりの破断荷重から算出した。引張強さ保持率は、暴露試験前の引張強さを100として百分率で表した。

2.5 曲げ試験

曲げ強さと曲げ弾性率の評価は、JIS K 7171を参考にして行った。曲げ強さは、万能材料試験機を用いて支点間距離は40mm、試験速度は1 mm/min、試験片数は暴露前が5片、暴露後が3片とした。屋外暴露時に太陽光が直接当たっていた面側に引張の力がかかる向きで、3点曲げ試験を行った。曲げ強さ及び曲げ弾性率の保持率は、暴露前を100としてそれぞれ百分率で表した。

2.6 色調変化

色調の変化は、JIS Z 8722に準拠し、色彩色差計（株式会社ミノルタカメラ製CR-200）を用いて屋外暴露前後の試験片について測定した値から、屋外暴露前に対する色差 ΔE^*_{ab} として算出した（JIS Z 8730に準拠）。なお、測定はC光源で、白色校正板（L*97.8, a*-0.41, b*1.80）上に試験片を置いて行った。

3. 試験結果

3.1 ポリ乳酸、石油系プラスチック（ナチュラル色試料）の経時変化

図3に、ナチュラル色のポリ乳酸標準グレードと各種石油系プラスチックの暴露時間と引張強さ保持率の関係を示した。何れの材料も屋外暴露時間が長くなると、引張強さ保持率が低くなる傾向を示した。ポリ乳酸は屋外暴露24ヵ月では、暴

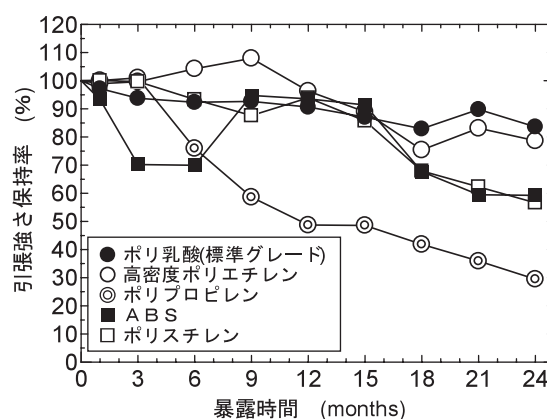


図3 各種プラスチック（ナチュラル色）の引張強さの経時変化

露前の84%の引張強さ保持率があった。ポリ乳酸は石油系プラスチックのPPやABS, PSに比べ引張強さ保持率が高く、経時変化が小さい傾向を示した。今回比較の材料の中では、PPが最も引張強さ保持率の低下傾向が大きかった。

図4に、ナチュラル色のポリ乳酸標準グレードと各種石油系プラスチックの暴露時間と曲げ強さ保持率の関係を示した。何れの材料も屋外暴露時間が長くなると、曲げ強さ保持率が低くなる傾向を示した。ポリ乳酸は屋外暴露24ヵ月では、暴露前の73%の曲げ強さ保持率があった。ポリ乳酸は石油系プラスチックのPPやPSに比べ曲げ強さ保持率が高く、経時変化が小さい傾向を示した。今回比較の材料の中では、PPが最も曲げ強さ保持率の低下が大きかった。

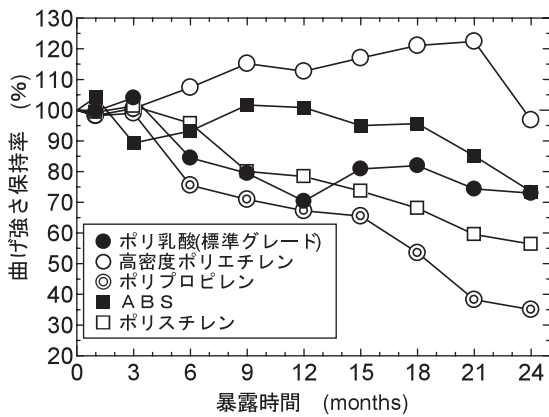


図4 各種プラスチック（ナチュラル色）の曲げ強さの経時変化

図5に、ナチュラル色のポリ乳酸標準グレードと各種石油系プラスチックの暴露時間と曲げ弾性率保持率の関係を示した。屋外暴露24ヵ月では、ポリ乳酸やPSは曲げ弾性率に大きな変化は見られなかったが、PPでは大きな経時変化が認められた。

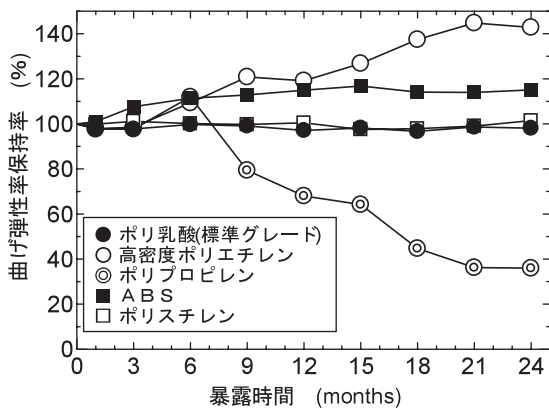


図5 各種プラスチック（ナチュラル色）の曲げ弾性率の経時変化

図6に、ナチュラル色のポリ乳酸標準グレードと各種石油系プラスチックの暴露時間と色調変化の関係を示した。何れ

の材料も屋外暴露することで色調の変化が見られた。ポリ乳酸の色調変化は、屋外暴露24ヵ月でPSに比べ小さく、HDPEやPP, ABSに比べ大きかった。

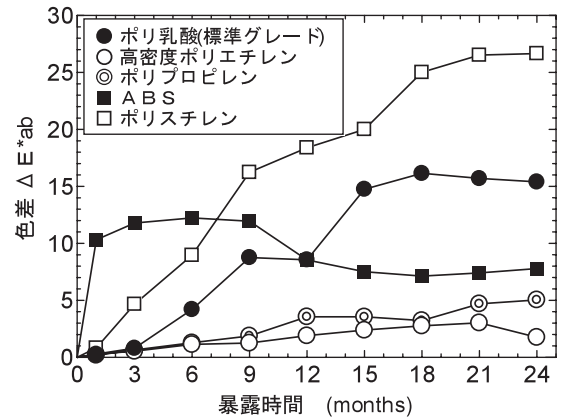


図6 各種プラスチック（ナチュラル色）の色調の経時変化

図7に、ナチュラル色のポリ乳酸と各種石油系プラスチックの暴露前と24ヵ月暴露した試験片の色調変化を示した。ポリ乳酸標準グレードは、暴露前は透明な状態であったが、24ヵ月暴露では白濁した状態となった。この白色化現象は、ポリ乳酸の結晶化に起因するものと推察される。またABSやPSは目視でも色調が黄色に大きく変化することが確認された。

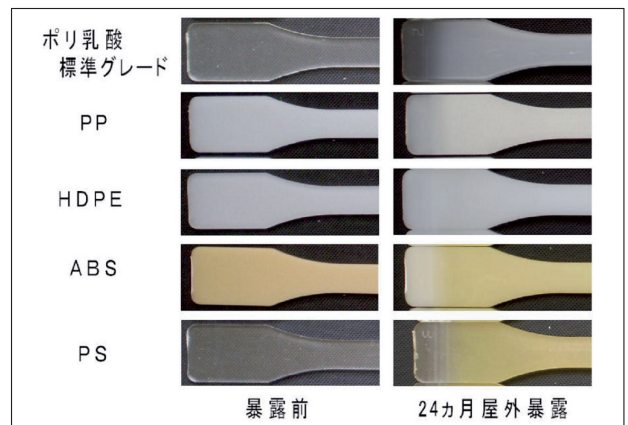


図7 各プラスチック（ナチュラル色）の屋外暴露試験前後の色調

3.2 着色したポリ乳酸の経時変化

白色及び黒色に着色したポリ乳酸標準グレードについて屋外暴露経時変化を調べた。図8に、ポリ乳酸標準グレードの着色なしのナチュラル色及び白色・黒色の暴露時間と引張強さ保持率の関係を示した。屋外暴露24ヵ月では、白色や黒色に着色した方がナチュラル色のものに比べ引張強さ保持率が高く、経時変化が少ない傾向を示した。

図9に、ポリ乳酸標準グレードの着色なし（ナチュラル色）と白色・黒色の暴露時間と曲げ強さ保持率の関係を示した。

屋外暴露24ヵ月では、白色や黒色に着色した方がナチュラル色のものに比べ、曲げ強さ保持率が高く経時変化が少ない傾向を示した。

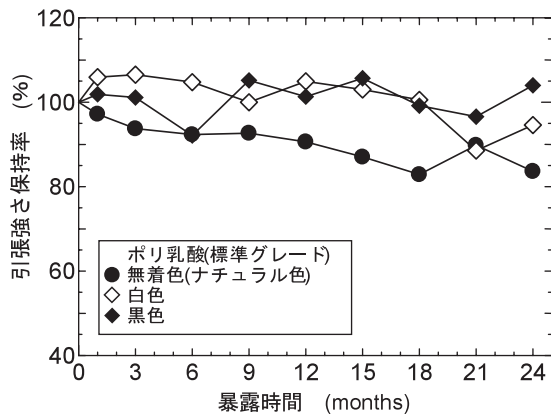


図8 ポリ乳酸着色時の引張強さの経時変化

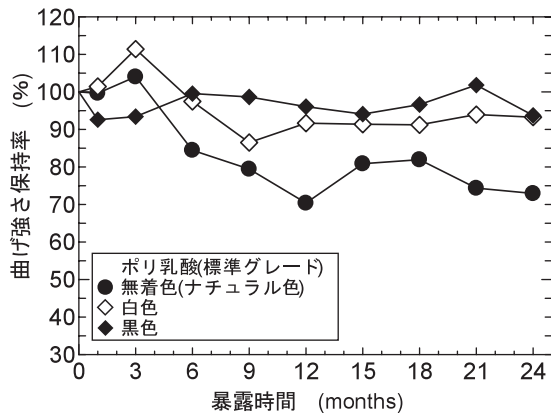


図9 ポリ乳酸着色時の曲げ強さの経時変化

図10に、ポリ乳酸標準グレードの着色なし（ナチュラル色）と白色・黒色の暴露時間と曲げ弾性率保持率の関係を示した。屋外暴露24ヵ月では、白色・ナチュラル共に、曲げ弾性率保持率に、大きな経時変化は認められなかった。

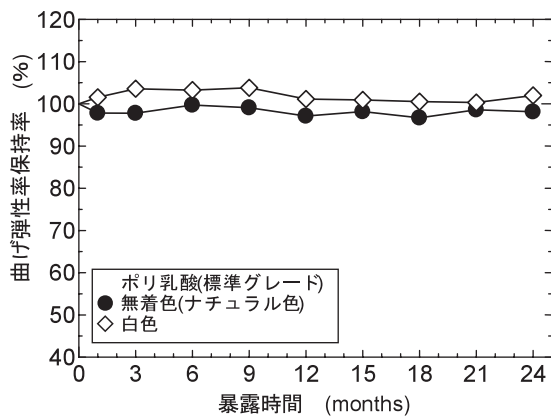


図10 ポリ乳酸着色時の曲げ弾性率の経時変化

図11に、ポリ乳酸標準グレードの着色なし（ナチュラル色）と白色・黒色の暴露時間と色差の関係を示した。白色や黒色に着色した方がナチュラル色に比べ、色調変化が小さく、特に黒色が小さかった。

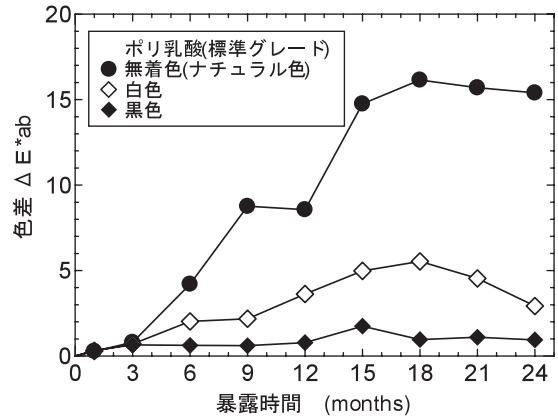


図11 ポリ乳酸着色時の色調の経時変化

今回使用した着色剤は、白色及び黒色共に各種石油系プラスチックの着色に幅広く使われている⁶⁾。ポリ乳酸を白色や黒色に着色することで無着色のナチュラル色に比べ色調の経時変化が小さく良好になると共に引張強さや曲げ強さの経時変化も小さくなる結果となった。これは白色・黒色の試験片では、着色剤の隠蔽性により試験片の深さ方向での劣化が抑制されたためと考える。

なお、屋外暴露試験中に、ポリ乳酸標準グレード黒色試験片は屋外暴露試験中に太陽光による熱変形が見られた（図12参照）。ポリ乳酸は耐熱性が悪く、黒色にすることで熱の吸収のため熱変形したと思われる。このような状況はナチュラル色・白色及び前項と比較したPP, HDPE, ABS, PSでは観察されなかった。



図12 ポリ乳酸黒色試験片の屋外暴露状況

3.3 ポリ乳酸耐久グレードの経時変化

ポリ乳酸耐久グレードの屋外暴露経時変化を調べた。

図13に、ポリ乳酸耐久グレードの暴露時間と引張強さ保持率の関係を示した。耐久グレードは屋外暴露時間が長くなると引張強さが低下する傾向にあり、24ヵ月では75%の保持率を示した。その傾向は、標準グレードと同様であった。

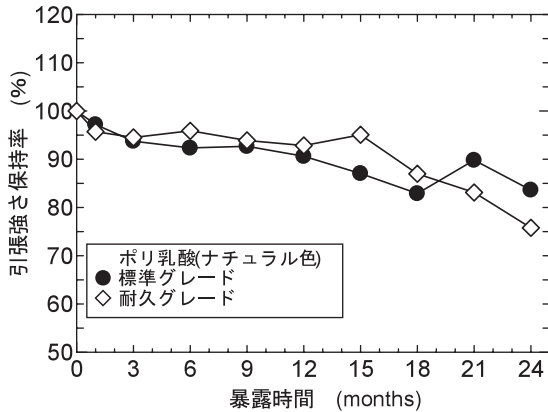


図13 ポリ乳酸耐久グレードの引張強さの経時変化

図14に、ポリ乳酸耐久グレードの暴露時間と曲げ強さ保持率の関係を示した。曲げ強さについても、耐久グレードは屋外暴露時間が長くなると強さが低下する傾向にあり、24ヵ月では56%の保持率を示し標準グレードに比べ低下傾向が大きかった。

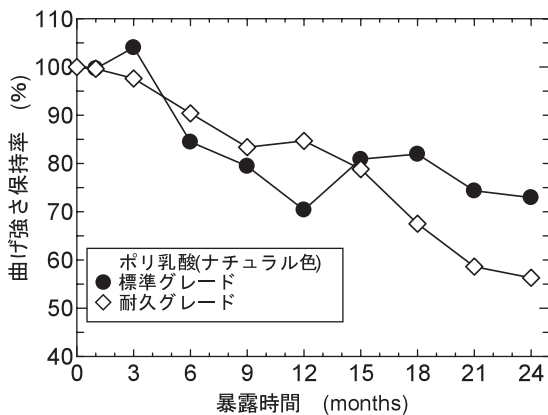


図14 ポリ乳酸耐久グレードの曲げ強さの経時変化

図15に、ポリ乳酸耐久グレードの暴露時間と曲げ弾性率保持率の関係を示した。

耐久グレードは屋外暴露時間が長くなると曲げ弾性率が低下する傾向を示し、24ヵ月では79%の保持率となり、標準グレードに比べ低下傾向が大きかった。

図16に、ポリ乳酸耐久グレードの暴露時間と色差の関係を示した。耐久グレードは経時と共に色調の変化が大きくなる傾向にあったが、標準グレードに比べ色差は小さい傾向にあった。

以上の結果より、ポリ乳酸耐久グレードは標準グレードに比べ屋外暴露したときの色調変化は小さいものの、機械的

性の保持率は劣る結果となった。ポリ乳酸耐久グレードについても標準グレードと同様に白色や黒色に着色することで、機械的特性の保持や色調変化の低減を図ることが可能ではないかと推察する。

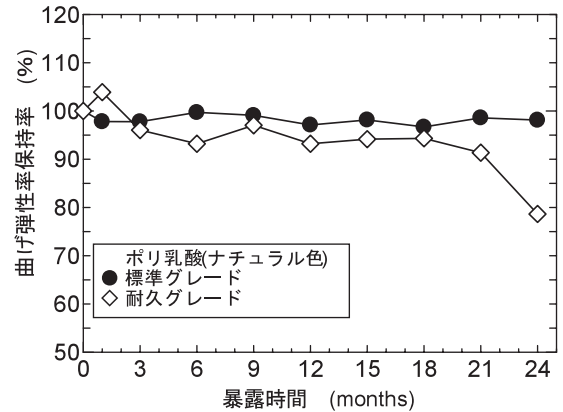


図15 ポリ乳酸耐久グレードの曲げ弾性率の経時変化

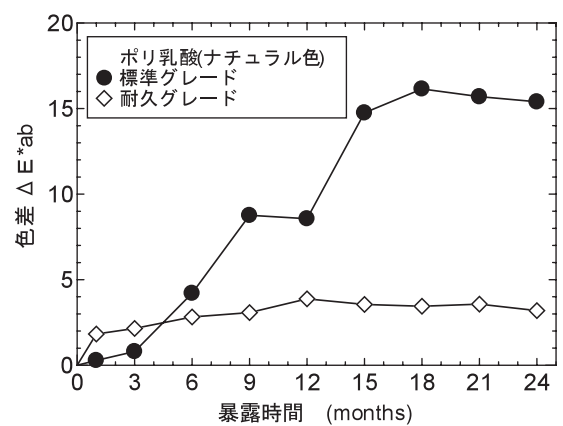


図16 ポリ乳酸耐久グレードの色調の経時変化

4. まとめ

バイオマスプラスチックのポリ乳酸と石油系プラスチックの屋外暴露試験を行った結果、次の結論が得られた。

- (1) フィラーを充填しないナチュラル色のポリ乳酸標準グレードと各種石油系プラスチックを比較した場合、ポリ乳酸はポリプロピレンよりも経時の機械的特性保持率が高く、ポリスチレンよりも経時の色調変化が小さいことがわかった。
- (2) ポリ乳酸標準グレードを白色や黒色に着色することで屋外暴露時の機械的特性の低下や色調変化を小さくし、耐候性を向上できることがわかった。
- (3) フィラーを充填したポリ乳酸耐久グレードについても屋外暴露試験を行い、その経時の機械的特性や色調変化の挙動を明らかにした。

謝辞

本研究を進めるに当たり、着色剤試料を提供いただいた大日精化工業㈱、東京インキ㈱に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 西谷吉憲ほか：循環型社会に適応するプラスチックリサイクル/バイオマスプラスチック，プラスチック，Vol.57 No.11，pp.9-41，(2006)
- 2) 猪股勲ほか：環境とリサイクル/バイオマスプラスチックの最新動向，プラスチックエージ，Vol.53 No.12，pp.65-110，(2007)
- 3) 猪股勲ほか：ここまできたバイオマスプラスチック—技術動向と普及の課題を探る，工業材料，Vol.56 No.2，pp.17-77，(2008)
- 4) 植物由来プラスチックの高機能化とリサイクル技術，サイエンス&テクノロジー，(2007)
- 5) 日本バイオマスプラスチック協会ホームページ，URL http://www.jbpaweb.net/bp/bp_pl.htm
- 6) 増補プラスチックおよびゴム用添加剤実用便覧，化学工業社，pp.791-843 (1987) ほか