平成２６年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「グリーンプラスチックスの超臨界二酸化炭素による連続発泡成形技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成２７年３月

委託者　近畿経済産業局

委託先　一般財団法人大阪科学技術センター

— 目　次 —

第 1 章　研究開発の概要 1
1.1　研究開発の背景・研究目的および目標 1
1.2　研究体制 1
1.2.1　研究組織 1
1.2.2　管理体制 2
1.2.3　再委託先 2
1.2.4　研究開発推進委員会　委員･オブザーバー 3
1.3　研究開発推進会議開催 3
1.4　当該プロジェクトの連絡窓口 4

第 2 章　超臨界 CO_2 を発泡剤として用いる 20 倍以上の高発泡可能な押出成形
技術の開発 5
2.1　食品容器及び断熱材としての機能を有した発泡成形サンプルの試作 5
2.1.1　目的 5
2.1.2　目標と結果 5
2.1.3　内容 6

第 3 章　20 倍以上に高発泡可能な汎用 PLA の押出機内連続改質技術 9
3.1　リアクティブプロセッシング（RP）技術を用いた PLA 粘度制御技術の確立 9
3.1.1　目的 9
3.1.2　目標と結果 9
3.1.3　内容 10

第 4 章　食品容器としての必要な特性を有する高発泡 PLA 原料配合技術の開発 11
4.1　発泡時の表面形状を制御できる機能の付与 11
4.1.1　目的 11
4.1.2　目標と結果 11
4.1.3　内容 11
4.2　実用的な耐熱性（100℃）の付与 13
4.2.1　目的 13
4.2.2　目標と結果 13
4.2.3　内容 13
4.3　発泡時の表面形状を制御できる機能を付与したサンプル成型 18
4.3.1　目的 18

4.3.2　目標と結果 18
4.4　実用的な耐熱性（100℃）を付与したサンプル成型 19
4.4.1　目的 19
4.4.2　目標と結果 19

第 5 章　高性能な断熱特性を有する PLA 原料の配合技術の開発 20
5.1　熱伝導率 0.027W/m・K 以下の CO_2 発泡用ポリ乳酸原料の配合技術の開発 ..20
5.1.1　目的 20
5.1.2　目標 20
5.1.3　結果 21
5.2　超臨界 CO_2 と添加剤の混合物を発泡押出成形機に供給する技術の開発 23
5.2.1　目的 23
5.2.2　目標 23
5.2.3　結果 23

第 6 章　全体総括 24

第 1 章　研究開発の概要

1.1 研究開発の背景・研究目的および目標

1.1.1 研究の目的

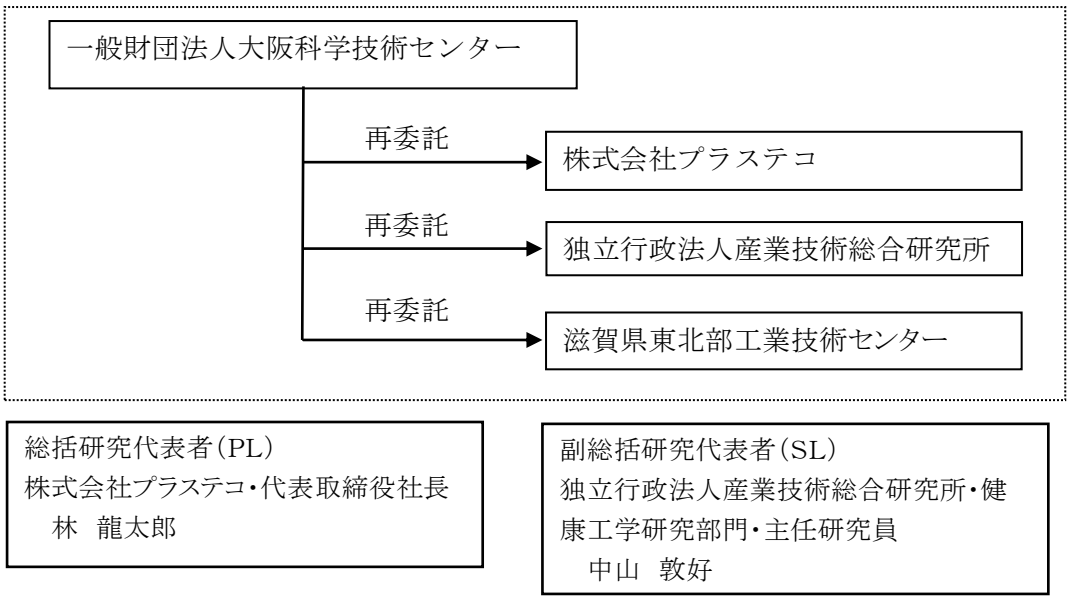
低炭素社会に対応したポリ乳酸（以下PLA）100％の仕様及び、発泡剤としてCO_2のみによる高倍率発泡を実現し、発泡ポリスチレンペーパー（以下PSP）製同等品の 1.2 倍以内の製品価格と同等以上の品質の達成を目標とする。これまで困難であった押出成形による高倍率連続成形を実現することで自動加工ラインでの大量生産を可能とし、生産性の飛躍的な向上を図る。また、環境に優しい CO_2 による発泡技術を確立することにより、本委託事業終了から5年間で地球温暖化ガス使用量を約 500 万トン削減することを目標とする。さらに製品の高付加価値化を図るために、荷重たわみ温度（HDT）100℃以上、熱伝導率 0.027W/m・K 以下の発泡体を試作する。

1.1.2 研究の概要

プラスチック成形産業では発泡成形の高精度化・微細化のニーズが高まる一方、環境問題や資源問題への対応のため発泡剤や原料の脱フロン化、低炭素社会の実現が要求されている。これらの要求を同時に解決し、社会ニーズに適応させるべく、現状代替フロン等で発泡させている押出成形において、PLA を CO_2 により発泡可能とする押出発泡技術を高度化し、低コストで新素材を生産しうる連続発泡成形技術を確立する。

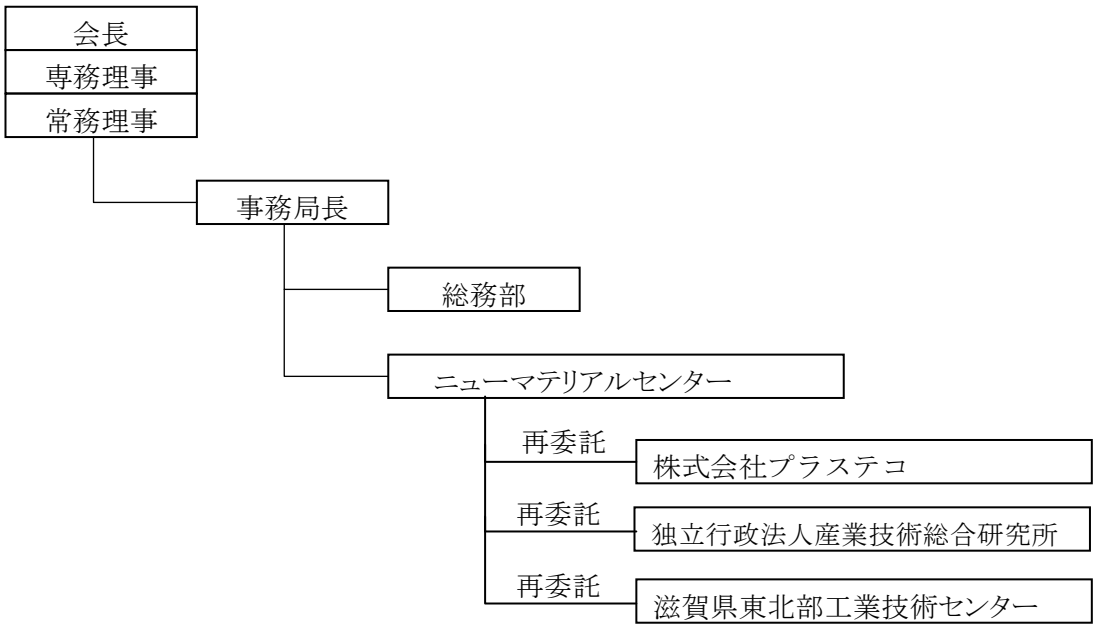
1.2 研究体制

1.2.1 研究組織



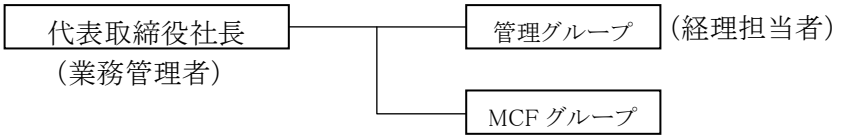
1.2.2 管理体制

［一般財団法人大阪科学技術センター］

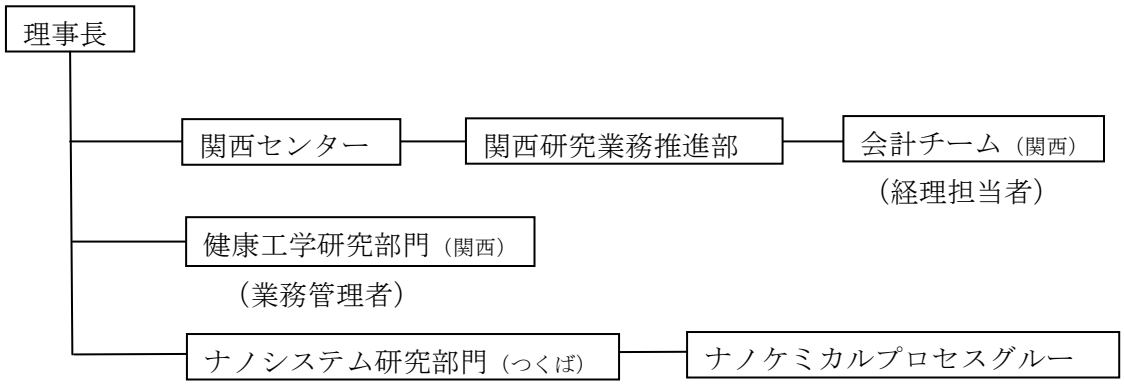


1.2.3 再委託先

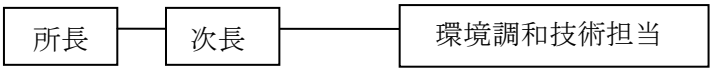
株式会社プラステコ



独立行政法人産業技術総合研究所



滋賀県東北部工業技術センター



1.2.4 研究開発推進委員会　委員・アドバイザー・オブザーバー

	氏名	所属
委員長	林　龍太郎	(株)プラステコ　代表取締役社長
副委員長	中山　敦好	(独法)産業技術総合研究所　主任研究員
委員	依田　　智	(独法)産業技術総合研究所　グループ長
委員	神澤　岳史	滋賀県東北部工業技術センター　主査
委員	豊田　耕平	(株)プラステコ　FCF グループ研究員
アドバイザー	新保　　実	(株)ＳＭＳ取締役
アドバイザー	押田　孝博	リスパック(株)取締役本部長
アドバイザー	西田　耕治	(株)グリーンパックス　顧問
アドバイザー	栗野　幸典	積水化学工業(株)　新事業開発課長
オブザーバー	福永　洋 奥田　洋子	経済産業省近畿経済産業局製造産業課 調査官 経済産業省近畿経済産業局製造産業課 企画係長
オブザーバー	阿部　健	近経局ものづくり中小企業支援アドバイザー
オブザーバー	川崎 典起	(独法)産業技術総合研究所　研究員
オブザーバー	大嶋　真紀	(独法)産業技術総合研究所　研究員
オブザーバー	山本 正樹	(株)プラステコ　研究員
事務局	牛川　和彦	大阪科学技術センター ニューマテリアルセンター
事務局	金子　輝雄	大阪科学技術センター ニューマテリアルセンター
事務局	井出　正裕	大阪科学技術センター ニューマテリアルセンター

1.3 研究開発推進委員会開催

(1) 第1回委員会開催

平成 26 年 7 月 11 日(金)、場所:独立行政法人産業技術総合研究所関西センター 会議室

(2) 第2回委員会開催

平成 26 年 10 月 13 日(金)、場所:独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター 会議室

(3) 第 3 回委員会開催

平成 27 年 2 月 13 日(金)、場所:独立行政法人産業技術総合研究所関西センター 会議室

1.4 当該プロジェクトの連絡窓口

〒550-0004　大阪市西区靱本町一丁目８番４号
一般財団法人大阪科学技術センター ニューマテリアルセンター
TEL: 06-6443-5326、FAX: 06-6443-5310
牛川和彦（ushikawa@ostec.or.jp）
金子輝雄（t.kaneko@ostec.or.jp）
井出正裕（m.ide@ostec.or.jp）

第 2 章　超臨界 CO_2 を発泡剤として用いる 20 倍以上の高発泡可能な押出成形技術の開発

2.1　食品容器及び断熱材としての機能を有した発泡成形サンプルの試作

2.1.1　目的

食品容器や断熱材としての機能を満たすためには、発泡倍率が十分に大きく取れることが必要条件となる。発泡倍率に大きく寄与する要因として、CO_2 添加割合とダイ先端での圧力勾配は最も重要な要素となりうるため、この 2 点の条件を変化させた場合の発泡倍率を確認し、最適条件を求めることとした。また、その際原料の水分含有量は発泡倍率に大きな影響を及ぼす可能性があるため、その寄与率についても確認した。

2.1.2　目標と結果

(1) CO_2 添加率と発泡倍率の関係

20 倍以上の発泡倍率を有したシートを成形するための適正 CO_2 添加率の探索した結果、超臨界 CO_2 成形システム（図 2.1.2）を用いて、CO_2 添加率を 2%～8%の範囲で変化させ成形を行なった。CO_2 の添加割合ごとの発泡倍率を（図 2.1.1）に示す。このケースでは 6.5%の CO_2 添加で最も発泡倍率が高くなっていることがわかった。

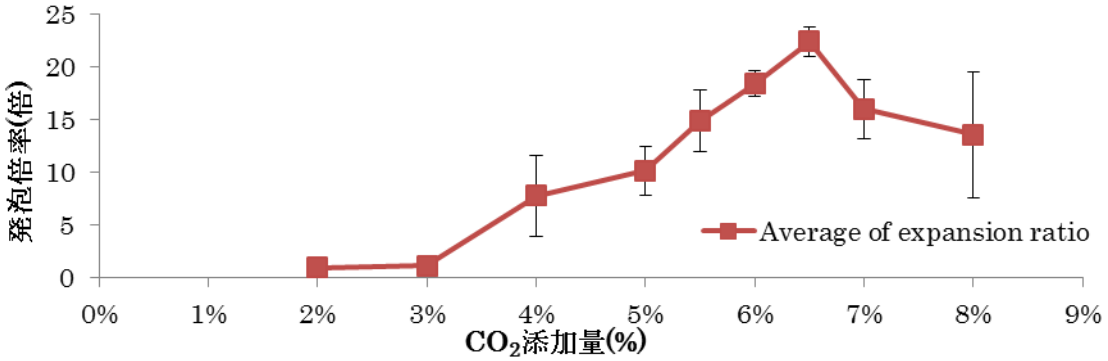


図 2.1.1　CO_2 添加量と発泡倍率

(2) ダイ温度、圧力変化と発泡状態の関係

他の条件を一定とし、ダイの温度のみでの調整で、ダイ先端にかかる圧力をコントロールし、発泡倍率が 20 倍となる成形条件を探索した結果、CO_2 添加率、ダイの以外の温度条件を固定し、ダイの温度を 1°C 刻みで調整し、サンプルの発泡状態を確認したところ、ダイの温度が低くなると、単軸から出る樹脂の圧力が高くなり、発泡倍率の上昇が確認できた。さらに細かく温度条件を変化させて実験を繰り返し、最も高い発泡倍率のサンプルが製作できる条件を確認した。

(3) ダイリップの隙間と発泡倍率の関係

ダイリップ隙間を変化させることで、ダイ先端にかかる圧力をコントロールし、成形品の厚みを 2mm 程度で、かつ、発泡倍率が 20 倍程度となる条件を探索した結果、ガス添加割合、温度条件等を固定して、0.25mm 、0.3mm、0.4mm、0.5mmと0.8mmのリップ隙間で成形されるサンプルの比較をした。ポリ乳酸に対しては、狭いリップ隙間の方が発泡に有利であるが、反面ダイリップ部分での樹脂のつまりが出やすくなる。リップ隙間が広い方は樹脂の詰まりは発生しにくくなるが、ダイ出口での圧力を高くすることが困難となり、発泡には不利な条件となる。以降の実験ではこれらの要素から詰まりが発生しにくい中で最もリップ隙間の狭い 0.5mm に固定し行うこととした。

2.1.3　　内容

(1) CO_2 添加割合と発泡倍率の関係

探索条件は以下の通り。押出機のバレル温度、T2 の樹脂温度、P1 の圧力を統一し、Revode101（融点 151°C、D 体含有率 3.65%、MI 値 5.0g/10min(190°C、2.16kg)）を使用して、CO_2 添加割合を 2%から 8%までの 9 点検討した。

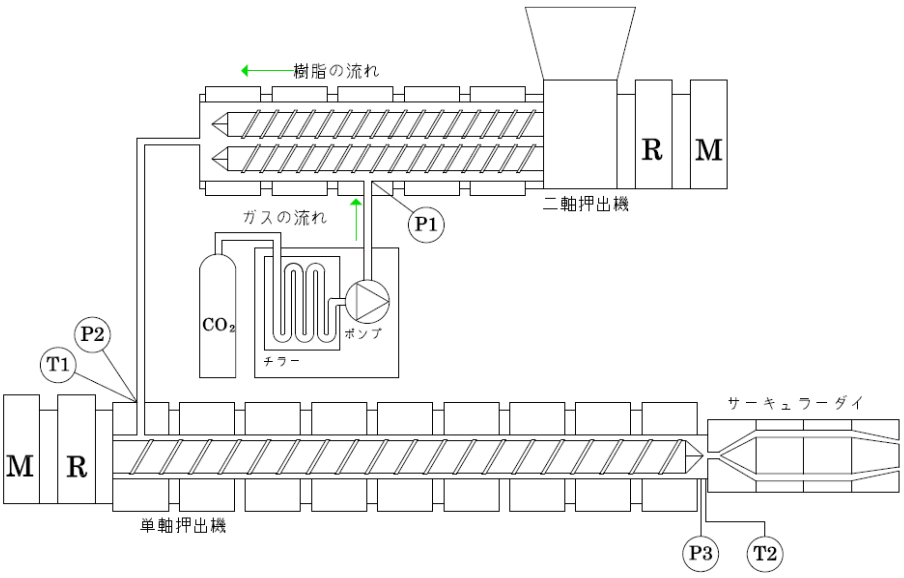


図 2.1.2　超臨界 CO_2 成形システム

一部のサンプルのセル写真が図 2.1.3 に示す。この例では 6%の方はセルが不均一で、7%の方は破泡している。6.5%の添加率の場合、セルが最も緻密で、セル径が揃い、均一になっていることが分かる。

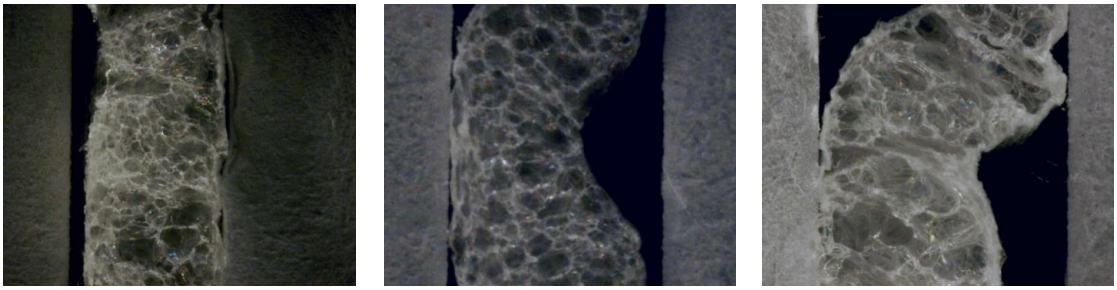


図 2.1.3　CO2 の添加率により Revode101 発泡サンプルのセル写真*

（CO_2 添加率：左：6%、中：6.5%、右：7%。6%の方はセルが不均一で、7%の方は破泡している。6.5%は最も緻密で、セル径が揃っている。*：セル写真は KEYENCE 製マイクロスコープ（型番：VH-5500）で撮影したもの。）

(2) ダイ温度、圧力変化と発泡状態の関係

押出機のバレル温度、T2 の樹脂温度、CO_2 添加割合を統一し、NatureWorks 社製の Ingeo2003D（融点 156.5°C、MI 値 6g/10 min（210°C2.16kg））を使用して、ダイの温度を 115°C から 120°C までの 6 点検討した。

図 2.1.4 は各温度で得たサンプルのセル写真を示す。ダイ先端温度の微小な変化でも、発泡体のセルの形成には大きく影響が出ることが確認される。温度が高いと破泡が激しく、セル径も粗くなっている。温度の降下とともに、徐々にセルの密度が高くなり、セル径も小さくなることが確認される。但し、ダイ先端温度がある値を超えて低下すると、ダイに詰まりが出やすくなるため、安定的な生産条件としては、以降の実験では主に 115°C 以上を用いた。

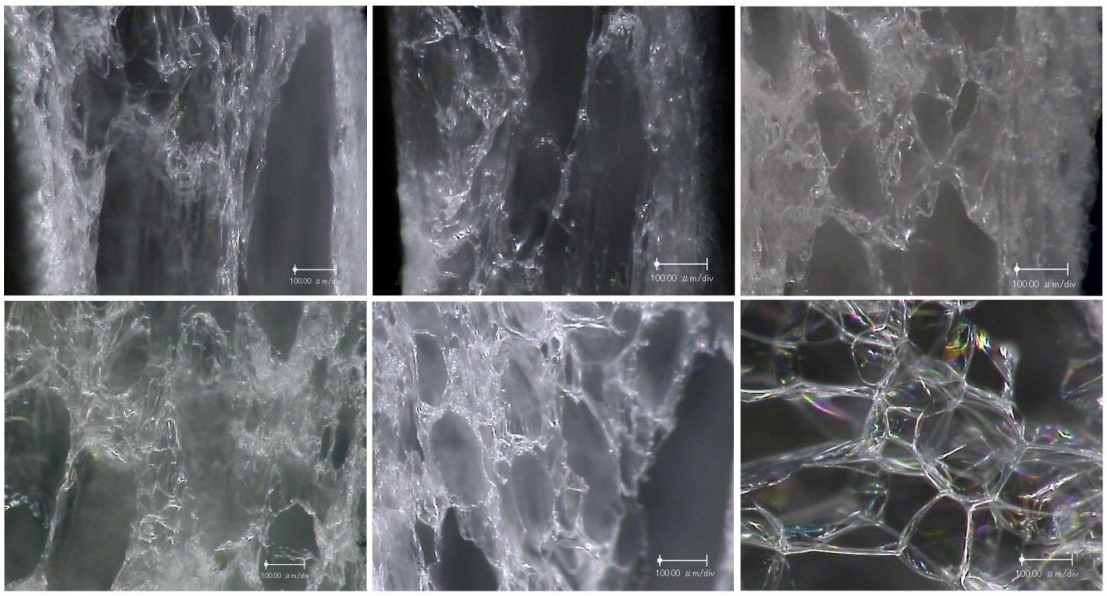


図 2.1.4　ダイ温度別発泡サンプルのセル写真*

(温度：左上：120°C、中上：119°C、右上：118°C、左下：117°C、中下：116°C、右下：115°C。*：セル写真は KEYENCE 製マイクロスコープ（型番：VH-5500）で撮影したもの。)

(3) ダイリップ隙間と発泡倍率の関係

PLA 樹脂 101L（融点 122°C、D 体含有率 10%、MI 値 9.5g/10min(190°C、2.16kg)）を使用し、CO_2 添加量、押出機設定温度、押出機内圧力をできる限り統一し、0.4mm と 0.25mm のリップ隙間を評価した。

リップ隙間による発泡への寄与の差を明確にするために、さらに 0.3mm、0.5mm と 0.8mm 用の調整リングを制作し、成形テストを行った。リップの隙間が広くなるほど、成形時の詰まりができにくくなる傾向が見られた。その代わり、樹脂の出口が広くなったため、ダイに入る直前の樹脂圧力を高くするのが困難になることもわかった。

一方、狭いリップ隙間では発泡には高圧が得られやすいため有利だが、詰まりが発生しやすくなる。種々の条件による実験結果から、圧力の変動と成形状態も含めて考慮すると、0.5 mm のリップ隙間がもっともバランスがよいと判断した。

第 3 章　20 倍以上に高発泡可能な汎用 PLA の押出機内連続改質技術

3.1　リアクティブプロセッシング（RP）技術を用いた PLA 粘度制御技術の確立

3.1.1　目的

本研究開発の最終目的である、コストと性能を兼ね備えた発泡 PLA 製品の開発には、市価 800 円/kg 程度である発泡グレードの PLA 樹脂に替わり、安価な汎用グレードの PLA 樹脂（200 円/kg）を使いこなすことが重要となる。

本テーマの目的は、最終成果物である発泡 PLA 製品を低コストで生産するための材料改質技術を開発することである。具体的には、汎用グレード PLA の改質を、滋賀県東北部工業技術センターがノウハウを有するリアクティブプロセッシング（RP : 反応押出）技術を駆使して行い、高倍率発泡可能な PLA 改質技術およびそのプロセスを開発することである。

しかしながら、ラジカル発生剤を用いた RP により改質された PLA の発泡性能、発泡に適したレオロジーやその条件、さらには改質 PLA の効率的な生産プロセスについてはいずれも明らかにすべき点が多い。そこで本テーマでは、安価な汎用グレード PLA を高倍率発泡可能な素材へと改質するための PLA 改質の基礎技術を滋賀県東北部工業技術センター既設のラボ二軸押出機を用いて確立することを目的とした。

3.1.2　目標と結果

安価な汎用グレード PLA を高倍率発泡可能な素材へと改質するための PLA 改質技術の検討を滋賀県東北部工業技術センター既設のラボ二軸押出機（～数百 g スケール）および超臨界発泡装置実機それぞれを用いて行い、表 3.1.1 のとおりの結果を得た。

表 3.1.1　本テーマの目標と結果

項目	昨年度の目標	結果
１．樹脂改質	高発泡化のための PLA 溶融粘度向上技術の確立 （溶融粘度と緩和時間の制御）	種々の改質方法が溶融粘度と緩和時間に及ぼす影響の精査による PLA 粘度設計指針の提示
２．プロセス	（１）安定生産を見据えた RP プロセスの検討 （２）超臨界発泡装置実機での改質の再現性確認	（１）マスターバッチ処方の適正化による PLA と各種反応剤との良好な混合方法が、良好な発泡とゲル状不融物の低減に効果的であることを確認 （２）「１．樹脂改質」で実施した各手法を実機で行ったところ、程度の差はあるものの概ね 1 を再現し

	ていることを確認。 また、発泡成形倍率の向上には溶融粘度の寄与が大きいことを見出した。

3.1.3　内容

検討の結果から導かれた、高発泡可能な汎用 PLA 作製のための PLA 粘度設計指針は以下のとおりである。

1. 発泡倍率に直接的な影響を与えるのは溶融粘度である。
2. 溶融粘度確保のため、ベースレジンの分子量はできるだけ大きいものを使用する。あるいは押出温度は可能な限り低温とする。
3. 緩和時間の増大のため、過酸化物添加による改質を行う。
4. 反応の均質化のため、過酸化物の MB を使用することが好ましい。
5. 緩和時間の増大のため、ポリマーブレンド法を活用する。
   ※特に脂肪族ポリエステルブレンドが効果的
6. 食品用途過酸化物も溶融粘度＆緩和時間の増加効果あるが、添加量は従来比多めとする必要がある。

第 4 章 食品容器としての必要な特性を有する高発泡ＰＬＡ原料配合技術の開発

4.1. 発泡時の表面形状を制御できる機能の付与

4.1.1. 目的

成形機からの発泡シートを押出すとシート表面にうねりが生じやすく、このうねりをなくし、平滑にし、発泡シートの商品性を高める。

4.1.2. 目標と結果

4.1.2.1 目標

熱収縮の少ないコポリマー成分やその他の添加というアプローチと成形機内の樹脂流路の工夫により、板状発泡成形シートからトレイ等を真空成形できるレベルの表面平滑性を実現する。

4.1.2.2 結果

カルボジイミドの添加により、発泡成形時の分子量低下の抑制効果が確認されるとともに、高倍率発泡時の表面安定性が向上した。また、DCP などの過酸化物化合物との併用によっても平滑性を確保できた。

4.1.3. 内容

表面のしわの生成は、成形時の発泡セルが急速に冷却していく過程で結晶化が進行し、熱収縮が起こり成形品表面に凹凸が発生するということが一要因をして挙げられるので熱収縮を抑える系の実現について検討した。そのためにポリ乳酸樹脂に第二成分を添加し、熱収縮性について調べた。その第二成分としては 1)結晶化促進作用のある成分を混合し、発泡とともに結晶化を進行させ、冷却過程での結晶化による収縮を抑える作用のあるもの、2)結晶化前後で熱収縮の少ない成分を混合させることで材料全体の熱収縮を抑えるものという観点で検討した（図 4.1.1）。

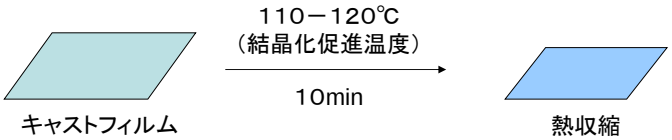


図 4.1.1 熱収縮性の検討

前者成分(系統 1)としては、低分子量ポリ L 乳酸（PLLA-Low）、コポリ(L 乳酸／グリコール酸, 1/9) (Copoly(L/G)、ポリ D 乳酸（PDLA）、タルクを、後者成分(系統 2)としてはコポリ(L 乳酸／D 乳酸, 9/1, 7/3, 4/6）、コポリ(L 乳酸／カプロラクトン, 9/1)、ポリカプロラ

クトン(PCL)を検討した。図 4.1.2 はその結果でそれぞれの試料の形状保持率を示す。系統 1 ではいずれも PLLA より小さい熱収縮を示したが、顕著な効果を示すものはなかった。また、系統 2 でもが明確な傾向確認できなかった。そこで 120℃と 130℃での追加の熱処理を行い、熱収縮率を調べたところ、PLLA は 110℃に比べ 120℃では熱収縮が大きく進行するのに対し、低分子量 PLLA(BzOPLA)、コポリマー(L9/CL1)など一部の核剤系添加剤やコポリマーでは熱収縮が抑えられる系が確認された（図 4.1.3）。

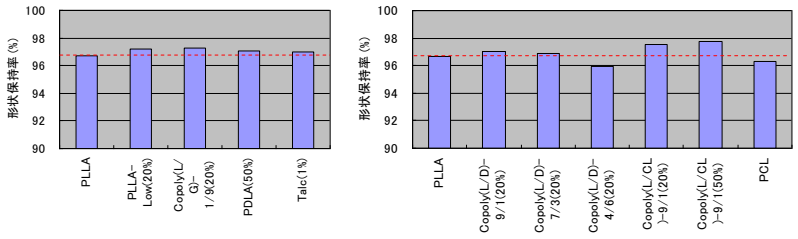


図 4.1.2　110℃30 分の熱処理による熱収縮性

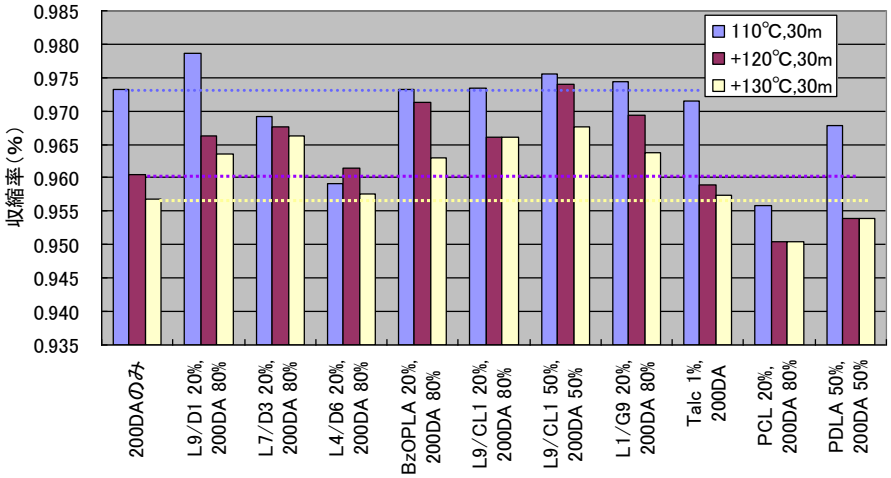


図 4.1.3　各種系統の熱処理を組合せた場合の熱収縮性

熱収縮率とΔH との間には一定の相関関係があり、ΔH が大きいものは熱収縮しやすい。熱処理の進度を挙げると形状保持率が低下し、ΔH が大きくなるが、その程度の大きなもの、例えば PDLA のようなものが耐熱性と形状保持性との両方に寄与するといえるが、こうした候補を選別した。

4.2. 実用的な耐熱性（100℃）の付与

4.2.1. 目的

食品用包装材料とするためには、電子レンジの使用や調理後の食品が載せられることも想定して必要とされる物性を決める必要がある。そこでポリ乳酸発泡シートから、結晶化エンタルピー30J/g 以上で 100℃以上の耐熱性を持つ成形品を製造できるような核剤系を開発する。

4.2.2. 目標と結果

4.2.2.1. 目標

強力な核剤系を用いると一次発泡の際に結晶化が進行し、発泡を阻害してしまうので、一次発泡では結晶化させず、発泡シートから真空成形等で二次成形する際に結晶化するような核剤系を開発する。そのため、ゆっくりと結晶化させる核剤系としてポリ乳酸そのものをソルボルシスさせた低分子量ポリ乳酸を基本とし、効果が確認されている他の核剤を微量含むような配合系を検討し、結晶化エンタルピー30J/g 以上で 100℃以上の耐熱性を実現させる。その評価法としては DSC での降温時結晶化ピークの半値幅にて評価するとともに機械特性を反映させた評価法も開発する。

4.2.2.2. 結果

低分子量ポリ L 乳酸と他の添加剤とを組合せた配合系として、一般的な核剤であるタルクを併用した場合、タルクを大幅に減らすことができた。また、日産化学の核剤であるエコプロモートを併用すると 1%の添加で 10℃/分の冷却条件でも十分な結晶化を起こすことができた。ポリ D 乳酸は本来、核剤ではないがポリ L 乳酸と混合されるとステレオコンプレックス構造を生成し、結晶核となることから、10%以上の混合で発泡ポリ乳酸の核剤として機能することを明らかにした。一定温度のオーブン内にて赤外分光用セルホルダーを活用した荷重装置を作成し、耐熱温度を評価する手法を考案した。

4.2.3. 内容

4.2.3.1.発泡シートの耐熱性評価

JIS7191（荷重たわみ温度の求め方）は射出成形されたダンベル片を対象とした試験法であり、高荷重(1.80MPa)と低荷重(0.45MPa)の 2 通りの負荷試験法があるが、これらの力は大きすぎて常温においてさえも発泡試料の変形をもたらすため、負荷をさらに小さくした。右図のような赤外分光用ホルダーに発泡試料を固定し、開口部の中心に 10mm 径の六角レンチで直径 5mm の範囲に荷重 0.051MPa がかかる

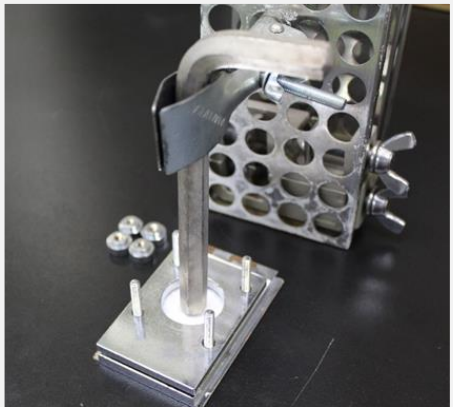


図 4.2.1　発泡試料の耐熱性評価法

ようにセットした（図 4.2.1）。この荷重では室温で 5 分静置しても変形は生じない。また、JIS7191 では 2℃/min で昇温し、ひずみの生じる温度を調べるが発泡材料では熱伝導性が低いため、昇温するのは不適当と判断し、一定温度のオーブン内での変形の有無を評価した。ここでは、60℃、75℃、110℃、130℃で各 5 分試験を行った。試料は NatureWorks 社ポリ乳酸 2003D（融点 149℃）を用い、各種添加剤を用いて一次発泡させたシートを評価した。60℃、75℃では、ガラス転移点（58℃）を上回る温度でのクリープ現象による変形が若干認められた。130℃では、いずれも変形は大きく、大きな凹みが生じた。110℃では配合試料 No.6 のもので変形が小さいことがわかった。この系に核剤を複合化することでよりしっかりした耐熱効果が期待される。

4.2.3.2.　核剤による耐熱化

超臨界 CO2 による押出発泡ではその臨界温度と圧力は約 31℃、7.4MPa であり、成形機内でこの条件を達成し、急激に圧力解放させて微細発泡ポリ乳酸を得る。その際の断熱膨張により樹脂は急激な冷却を受けるため発泡シートは非晶になり易く、耐熱性に乏しくなる。そこで結晶核剤を添加すると一次発泡段階で結晶化されることが可能である。しかしながら高発泡させるためには発泡時に結晶化しない方がよい。こうしたジレンマを解決し、実用性のある成形品とするための手段として、一次発泡時には結晶化せず、二次成形時に結晶化するような高度な結晶化制御が求められる。そうした結晶核剤としてマイルドな性能を示す高分子系の核剤を検討した（図 4.2.2）。

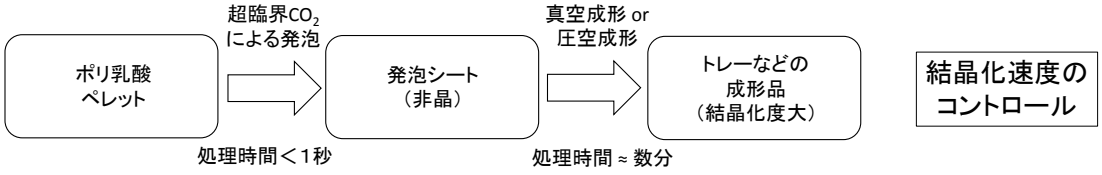


図 4.2.2　結晶核剤の設計

分子量 5 万を越えるポリ乳酸は主鎖の運動性が低いため結晶化は遅いが、数平均分子量で 6 千から 9 千程度の低分子量ポリ乳酸では結晶性が良好である。そこで発泡ポリ乳酸のバイオマス度を下げないために、ポリ乳酸そのものを核剤として用いることを検討した（図 4.2.3）。

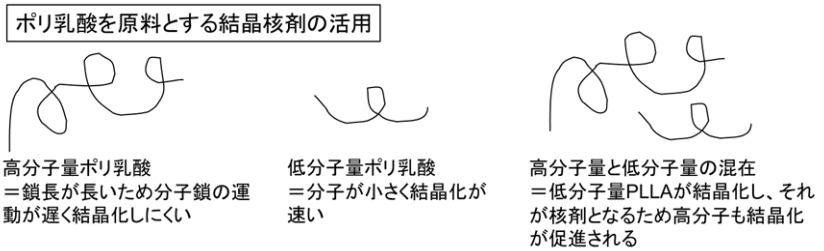


図 4.2.3　低分子量ポリ乳酸の核剤化

また、低分子量ポリ乳酸を購入すると発泡ポリ乳酸のコストを押し上げることになるので通常グレードのポリ乳酸を原料にして押出機内で簡単に低分子量ポリ乳酸核剤に変換できる手法として、通常のポリ乳酸に少量のアルコール化合物を含浸させ、溶融させるだけのソルボリシス法が有効であることを確認した（図 4.2.4）。

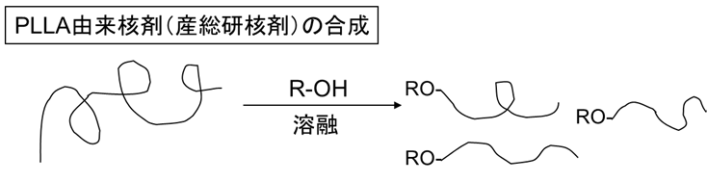


図 4.2.4　ポリ乳酸のソルボリシスによる核剤化

得られた低分子量ポリ乳酸は末端にベンジル基を有するものがもっとも効果的で末端芳香環の集積効果が効いていると考えている。高分子量ポリ乳酸に混合した際の結晶化速度は分子量、混合比率に左右され、また他の核剤系との併用により大きく変化し、結晶化がこれらのファクターにより制御できることを確認した。

発泡ポリ乳酸の結晶性を評価するための熱分析は、熱処理を行っていない発泡試料では、DSC 曲線の昇温途上(10℃/分）に 110℃前後に結晶化ピークが認められ、その ΔHc は 150℃付近に現れる融解熱 ΔHm とほぼ同じであり、このことは元試料が非晶であることを示している。この試料を結晶化温度の範囲内である 120℃で熱処理を行うと熱処理時間とともに結晶化ピークは小さく、融解ピークが大きくなり、熱処理により結晶化が進むこと（耐熱化）がわかる（図 4.2.5）。この手法により、産総研で開発した核剤を含む添加系の評価を行った。

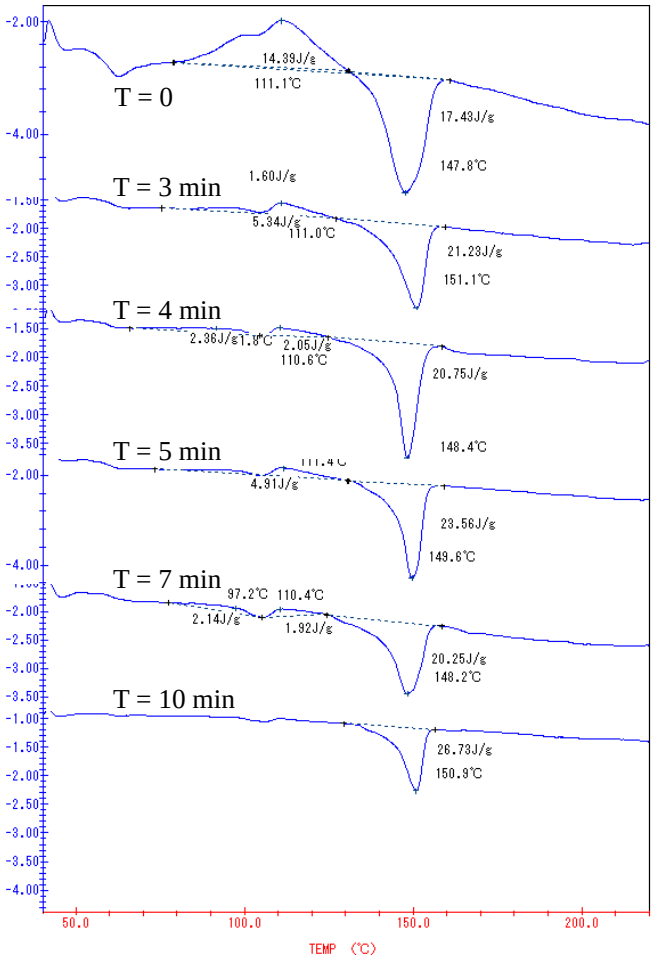


図 4.2.5 ポリ乳酸（融点 148℃、Revode101L）の発泡試料を 120℃で熱処理した後の DSC 熱分析

Revode101（融点 154℃)に低分子量ポリ乳酸、その他を混合したキャストフィルムをいったん溶融し、急冷してアモルファス化し、それを所定の条件で熱処理してどれだけ結晶化されるかを、上述の DSC を用いる手法で評価した。低分子量ポリ乳酸核剤単独では 3 分以内に 20J/g 以上の結晶生成させるためには 30%程度混合する必要があった。それに対して、タルク等の併用系では 5%程度の併用で 3 分以内の結晶化が可能な組合せがいくつかあった。20%のポリ乳酸核剤を用いた併用系ではより安定した結晶性を示した。ポリ乳酸核剤を 10%に抑えた場合、タルクを大量に用いても熱処理時間には限界があった。これは Revode101 や Revode101L、NatureWorks2003D などでは微量の D 乳酸が混じっているため、樹脂の融点が低く、結果として本質的に低い結晶性しか示さない点に基因する。そこで光学純度が高く、融点も高い Revode190（178℃）について検討した。Revode190 は結晶

性が高く、核剤がなくても熱処理により結晶化は進行するが、低分子量ポリ乳酸の 10%以下の添加により結晶性は大きく向上することがわかった。低分子ポリ乳酸は混合しても基材のポリ乳酸のバイオマス度を全く下げないが、ポリ D 乳酸も混合してもバイオマス度を下げることはない上に、ポリ D 乳酸は混合により、ポリ乳酸の核剤となりうるステレオコンプレックスを形成する。こうしたことから、ポリ D 乳酸を 10%混合した系の結晶性についても調べた。DSC 曲線は熱処理なしの場合は DSC 測定の昇温時に大きな結晶化ピークが見られ、元試料に非晶部分が多数存在していたことがわかるが、100℃の熱処理を 1 分、1 分半と伸ばしていくにつれて結晶化ピークはどんどん小さくなり、このことは元の測定試料中の非晶部分が無くなってきていることを示している。2 分以上の熱処理では結晶化ピークは全く観測されなかった。3 分の熱処理では 40J 以上の正味の融解熱を示した。以上のように光学純度の高いポリ乳酸には効率的な結晶化の選択肢が存在するが、発泡自体が困難であるため、低発泡成形体を目指す場合は適用できるが、高発泡成形体として展開する場合は低融点タイプのポリ乳酸を使わざるを得ない。そのための核剤系としてマイルドなポリ乳酸核剤と強力な核剤として知られる日産化学のエコプロモートとの組合せについて検討した。ただ、エコプロモートも低融点タイプのポリ乳酸には効果は限定的であった。Revode101 は結晶性が低いため冷却曲線に結晶化ピークは観測されないが、1.5%エコプロモート（PPAZn）の混合系や 10%ポリ乳酸核剤添加でも結晶化ピークは見えない。また、PPAZn1%と 10%ポリ乳酸核剤との併用系でも結晶化は見えなかったが、ポリ乳酸核剤を 20%に増やすと明確な結晶化ピークが出現し、結晶性の悪い融点の低いポリ乳酸でも耐熱化することが可能であることを示した。

4.3 発泡時の表面形状を制御できる機能を付与したサンプル成形

4.3.1 目的

PLA だけで発泡させた場合、シートの表面に皺が激しく発生する場合が多く、また発泡が不均一である場合も多く見られた。そこでそれを抑制するために、核剤、可塑剤や加水分解抑制剤を添加し、シートの表面を滑らかにするよう試みた。

4.3.2 目標と結果

核剤の添加により、セルの微細化の効果が確認できた。タルクを入れた後、サンプルの厚みが減り、シートが脆くなり、セル径の変化が殆ど見えなかった。エコプロモートについては、厚みが減ったが、サンプル自体は柔らかく、核剤の効果が顕著であり、期待できる。今後更に検討する余地を残した。

種々の可塑剤を添加した PLA 樹脂を成形してみたが、発泡倍率が 8 倍以下となり、またマンドレルに架からなくなりシートに成形することができなかった。

同じく加水分解抑制剤を添加した場合、カルボジイミド化合物の一種を添加することにより 15 倍発泡で表面形状の比較的良好なサンプルが得られたが、20 倍以上の発泡においては再現できなかった。

4.4 実用的な耐熱性（100°C）を付与したサンプル成形

4.4.1 目的

Revode101（融点 151°C、D 体含有率 3.65%）では結晶化速度が不十分であるため、100°C 以上の耐熱特性が得にくい。そこで、高結晶性樹脂である Revode190 の耐熱特性と成形性の良好な低結晶性樹脂である Revode101L をブレンドさせ、最適組成の探索により平滑性も合わせ持った発泡シートを得ることを狙う。

4.4.2 目標と結果

4.4.2.1 目標

Revode190 と 101L をブレンドし、超臨界 CO_2 成形システムを用いて、平滑性を有する 20 倍以上に発泡したシートを成形する。

・Revode101L：融点 122°C、D 体含有率 10%、MI 値 9.5g/10min(190°C、2.16kg)

・Revode190：融点 178°C、D 体含有率 0.21%、MI 値 4.1g/10min(190°C、2.16kg)

4.4.2.2 結果

3 つのブレンド比率を検討中であるが、20 倍発泡には至っていない。検討済みのブレンド比率は 190：101L＝9：1、8：2、7：3 であり、190 の比率が高く、この樹脂の特性が大きく発泡成形性に影響を与えている。従って、成形性の良好な 101L を多く配分したブレンド比率を順次探索し、その耐熱性の評価を進める。

第 5 章 高性能な断熱性能を有する PLA 原料の配合技術の開発

5.1. 熱伝導率 0.027W/m・K 以下の CO_2 発泡用ポリ乳酸原料の配合技術の開発

5.1.1. 目的

高断熱性能を得るため、ポリ乳酸（PLA）の発泡セルの内壁にシリカを複合化し、気体のセル間移動を妨げる。そのために、添加剤のシリコン化合物（シリコンアルコキシド）が PLA 及び CO_2 と相溶する温度、圧力条件で混合を行う必要がある（図 5.1.1）。単純な混練ではシリコンアルコキシドと PLA が分離し、高分散は困難である。本項目では、シリコンアルコキシドの化学種や PLA の組成、分子量などをパラメータとして、両者が均一に混合する最適の温度、圧力条件を見出す。具体的には内部の観察が可能な窓付の高圧容器中で押出機内部と同等の温度、圧力条件を再現し混合状態を目視観察し、均一性の高いものについて押出試験、断熱性能の評価を行って、その結果をフィードバックすることとした。

平成 24 年度には結晶性、非晶質の PLA について、シリコンアルコキシドとの常圧下での親和性を確認後、可視化セルによる CO2 添加系での混合条件観察を行った。平成 25 年度には相溶条件をさらに検討するとともに、押し出し成形機による発泡体の予備作成試験、および第 1 章記載の押出成形機による成形試験を開始した。平成 26 年度にはさらに条件の探索を進めるとともに、押出成形機による製造条件の最適化を行った。

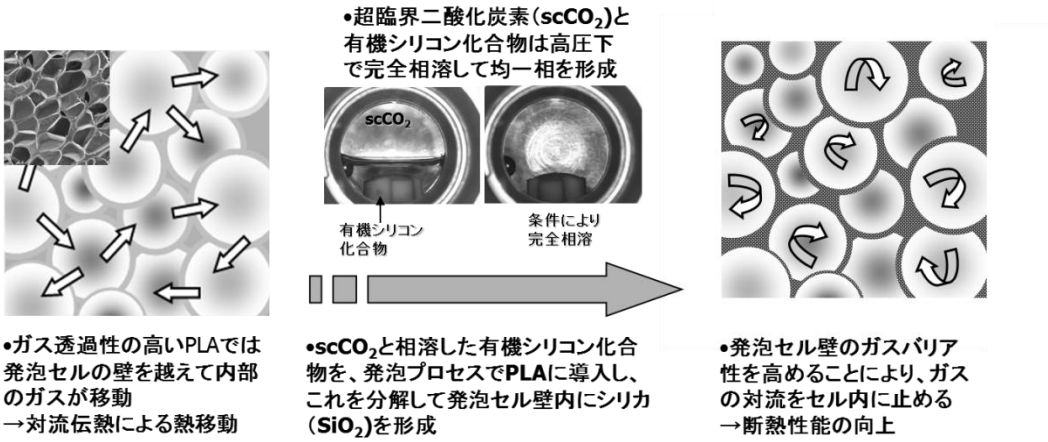


図 5.1.1 断熱性の高い発泡 PLA 作成の概念図

5.1.2 目標

主な対象となる各種の PLA およびシリコンアルコキシドについて、混合条件の観察と最適化を行う。

押出成形機による製造条件発泡体の試験を行い、熱伝導率 0.027　W/m・K 以下の熱伝導率を達成する。

5.1.3. 結果

PLA3 種、シリコンアルコキシド 7 種の相溶性についてスクリーニングを行い、PLA の結晶性とアルコキシル基（-OR）の影響を明らかにした。

相溶性の高いポリマーについて高圧 CO_2 を加えた高圧相挙動を検討し、相溶性を確認した。これらの結果を踏まえて、非晶質 PLA（2 種）、シリコンアルコキシド（1 種）の押し出し成型機による押し出し成形機による発泡を検討し、0.030W/mK 以下の熱伝導率を持つ試料を連続的に作成する条件を配合条件、作成条件を見い出した。サーキュラーダイによる幅広資料の作成（図 5.1.2）、T ダイによる厚みのあるシード状試料の作成を行った。

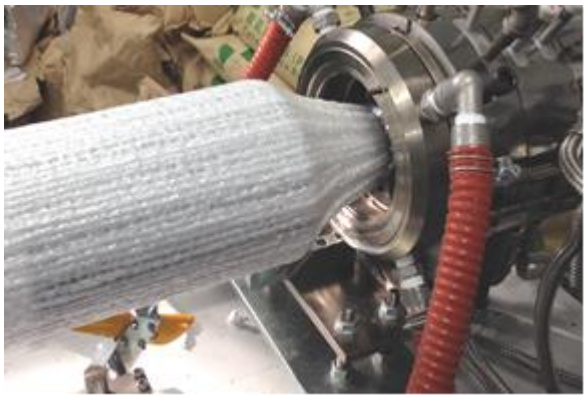


図 5.1.2 サーキュラーダイからの発泡押し出し状況

一方、シリコンアルコキシドを添加した際の粘性の低下による、発泡倍率の低下や発泡セル形状の乱れ、破泡が、熱伝導率をさらに低下させるうえでの問題となった。粘性の低下に発泡挙動への影響を抑制するため、より粘度の高い PLA 種の採用、増粘剤、架橋剤などを添加した系の検討を行い、溶融試料の粘性の増大や発泡状態の改善につながることを実証した。発泡倍率 20 倍以上では熱伝導率の低下が頭打ちとなり、ほぼ一定の値となる傾向が見られた。TEOS を展開した系が優位である傾向は見られたが、CO_2 のみの場合でも低い熱伝導率が得られるケースもあった。PLA で TEOS を添加した場合には破泡や構造の乱れが大きくなり、結果的に細孔構造の再現性が十分でないため、気体部分の熱伝導率や対流伝熱の個体差が大きいことが原因と思われる。原料の一部 PLA の物性が研究の中途で変化するなどの影響もあり、本研究で作成した資料の熱伝導率は最小で 0.029W/mK 程度で、目標値の 0.027W/mK には至らなかった。図 5.1.3 に発泡押し出し試験で作成した試料の発泡倍率と熱伝導率の相関を示す。

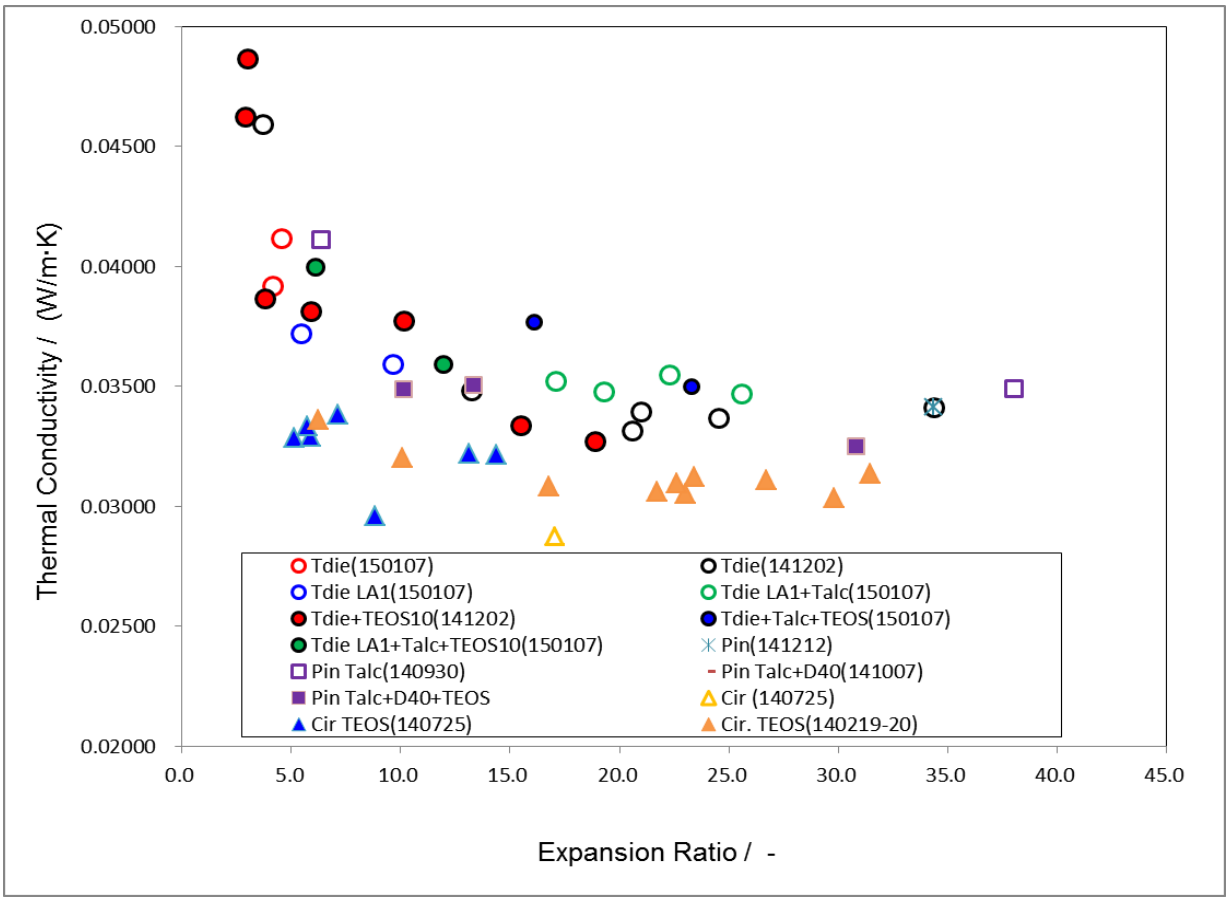


図 5.1.3 発泡倍率と熱伝導率の相関

同様の手法で、ポリスチレンでの試料作成においては、整った発泡構造と、0.028W/mK 以下の熱伝導率が得られている [1)]。研究で検討した PLA においては、整った発泡構造が得られる組成、プロセス条件の領域が狭く、最適化に難があった。今後、PLA 原料の再選択を含めて、検討を継続し、より断熱性の高い試料の作成を目指す。

参考文献

1) 依田智ら、成形加工シンポジア講演要旨集 A-218(2014).

5.2　超臨界 CO_2 と添加剤の混合物を発泡押出成形機に供給する技術の開発

5.2.1 目的

添加剤のシリコンアルコキシドは CO_2 と粘性、密度が異なるため、完全に相溶させるには効率的な混合が必要である。また CO_2、添加剤それぞれの供給ポンプへの背圧に差が生じやすく、逆流等により定量的な供給の困難が予想される。そのため PLA と均一混合する温度、圧力条件で、シリコンアルコキシドと CO_2 を安定的に押出成型機に導入できるような供給装置を開発することを目的とした。

5.2.2　目標

手持ちのラインミキサー、バッファ容器と充填材、逆止弁、ヒーター等を組み合わせた混合部を 2 種以上試作する。これを踏まえて混合部を試作し、これを組み込んだ添加剤高圧注入装置の制作、改良を行う。

5.2.3 結果

通常の T 字継手、スタティックミキサー、およびダイナミックミキサーの 3 種を用いた混合部を試作し、高圧可視化セルを用いて混合挙動を評価した。図 5.2.1 に T 型継手による混合時の挙動を示す。ミキサーの種類を変えて検討を行い、ダイナミックミキサーの使用が最も乱れが少ないことを観察した。

プランジャーポンプ、シリンジポンプ双方の特質を踏まえたシリコンアルコキシド導入装置を製作し、これを利用した発泡押出成形を行って良好な注入が行えることを確認した。

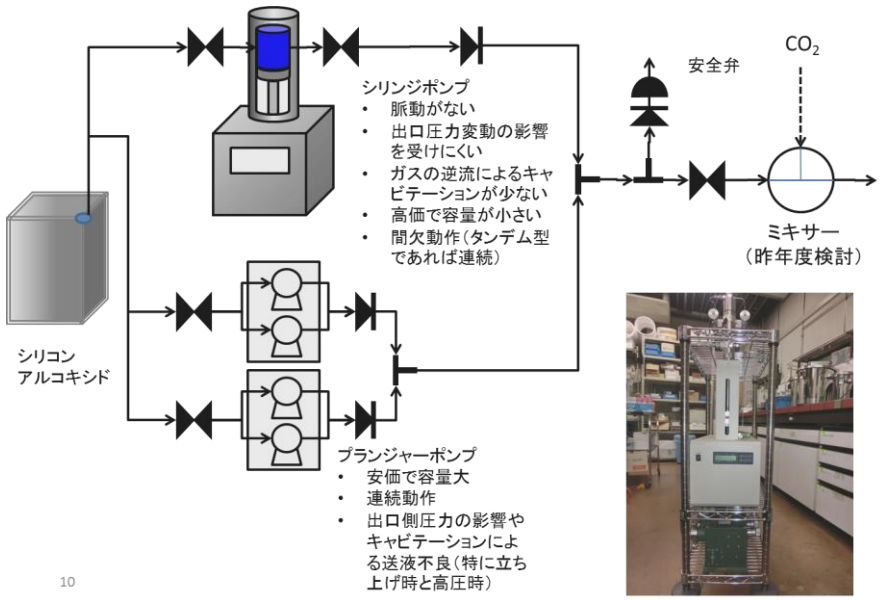


図 5.2.1 作成したシリコンアルコキシド用高圧注入装置の概要

第 6 章　全体総括

プラスチック成形産業では発泡成形の高精度化・微細化のニーズが高まる一方、環境問題や資源問題への対応のため発泡剤や原料の脱フロン化、低炭素社会の実現が要求されている。これらの要求を同時に解決し、社会ニーズに適応させるべく、現状代替フロン等で発泡させている押出成形において、PLA を CO_2 により発泡可能とする押出発泡技術を高度化し、低コストで新素材を生産しうる連続発泡成形技術を確立する。このため、

○超臨界 CO_2 を発泡剤として用いる 20 倍以上の高発泡可能な押出成形技術の開発
○20 倍以上に高発泡可能な汎用 PLA の押出機内連続改質技術
○食品容器としての必要な特性を有する高発泡 PLA 原料の配合技術の開発
○高性能な断熱特性を有する PLA 原料の配合技術の開発

を主体として研究を進めた。

1. 超臨界 CO_2 を発泡剤として用いる 20 倍以上の高発泡可能な押出成形技術の開発

20 倍以上の発泡倍率のシートを成形するための適正 CO_2 添加量を探索した。超臨界 CO_2 成形システムを用いて、CO_2 添加量を 2%～11%の範囲で変化させ、成形を行った結果、CO_2 の添加割合ごとの発泡倍率については、Revode101 では 6.5%の CO_2 添加で、Ingeo2003D では 9%の CO_2 添加で最も発泡倍率が高くなることがわかった。

2. 20 倍以上に高発泡可能な汎用 PLA の押出機内連続改質技術

(1) リアクティブプロセッシング（RP）技術を用いた PLA 粘度制御技術の確立においては、今後の使用が想定される各種市販グレード PLA のレオロジー特性の把握と同材料の RP による改質を行い、PLA への各種反応剤の添加が発泡成形のキーパラメータである溶融粘度や緩和時間に与える影響を精査することで、高発泡可能な汎用 PLA 作製のための PLA 粘度指針を示すこととした。さらに、最終用途である食品トレイへの展開を見据え、各種過酸化物の中でも食品関連用途に使用可能なグレードの活用についても検討を行った結果、いずれの項目も当初目標を達成した。

(2) 連続生産技術プロセスの確立においては超臨界 CO_2 成形システムを用いて、PLA に粘度制御剤（鎖延長剤及び脂肪族ポリエステル）を入れて、樹脂の分子鎖を RP 技術により分岐させたり、樹脂の増粘および溶融張力の向上を行い、良好な結果を得た。

3. 食品容器としての必要な特性を有する高発泡 PLA 原料の配合技術の開発

(1) 発泡時の表面形状を制御できる機能の付与については、「リアクティブプロセッシング（RP）技術を用いた PLA 粘度制御技術の確立」で開発される発泡グレード化技術と組み合わせとして、RP 技術で混合される添加剤存在下での本配合系を評価し、発泡成形法での表面平滑性を実現することを目標とした。そして、カルボジイミドの添加により、発泡成形時の分子量

低下の抑制効果が確認されるとともに、高倍率発泡時の表面安定性を達成した。簡易金型により二次成形を試みたところ、良好な形状の試作品が作成できた。

(2) 発泡時の表面形状を制御できる機能の付与したサンプル成形については、超臨界 CO_2 成形システムを用いて種々の核剤、可塑剤を添加した PLA 樹脂を成形してみた。

① 核剤:タルクの添加により、サンプルの発泡倍率が落ち、シートが脆くなり、セルの細かくさの変化が殆ど見れなかったが、最適用量があることがわかった。エコプロモートの添加により、同じくサンプルの厚みが減ったが、発泡倍率は落ちることがなく、サンプル自体はまだ柔なく、セルはより細かくなったことが確認できた。

② 可塑剤:種々の可塑剤を使ったが、発泡倍率は 8 倍以下となり、またマンドレルに架からなくなり、シートに成形することができなかった。

(3) 実用的な耐熱性(100°C)の付与(その1)については、低分子量ポリ L 乳酸と他の添加剤とを組合せた配合系として、一般的な核剤であるタルクを併用した場合、タルクを大幅に減らすことができた。また、日産化学の核剤であるエコプロモートを併用すると 1%の添加で 10℃/分の冷却条件でも十分な結晶化を起こすことができた。ポリ D 乳酸は本来、核剤ではないがポリ L 乳酸と混合されるとステレオコンプレックス構造を生成し、結晶核となることから、10%以上の混合で発泡ポリ乳酸の核剤として機能することを明らかにした。一定温度のオーブン内にて赤外分光用セルホルダーを活用した荷重装置を作成し、耐熱温度を評価する手法を考案した。

(4) 実用的な耐熱性(100°C)の付与(その 2)については、3 つのブレンド比率を検討したが、高倍率発泡には至っていない。検討済のブレンド比率は 190:101L=9:1、8:2、7:3 であり、190 の比率が高く、この樹脂の特性が大きく発泡成形性に影響を与えている。従って、成形性の良好な 101L を多く配分したブレンド比率を順次探索し、その耐熱性の評価を進めている。

4. 高性能な断熱特性を有する PLA 原料の配合技術の開発

(1) 熱伝導率 0.027W/m・K 以下の CO_2 発泡用ポリ乳酸原料の配合技術の開発については、PLA3 種、シリコンアルコキシド 7 種の相溶性についてスクリーニングを行い、PLA の結晶性とアルコキシル基（-OR）の影響を明らかにした。相溶性の高いポリマーについて高圧 CO_2 を加えた高圧相挙動を検討し、相溶性を確認した。

(2) 超臨界 CO_2 と添加剤の混合物を発泡押出成形機に供給する技術の開発については、通常の T 字継手、スタティックミキサー、およびダイナミックミキサーの 3 種を用いた混合部を試作し、高圧可視化セルを用いて混合挙動を評価した。ミキサーの種類を変えて検討を行い、ダイナミックミキサーの使用が最も乱れが少ないことを観察した。プランジャーポンプ、シリンジポンプ双方の特質を踏まえたシリコンアルコキシド導入装置を製作し、これを利用した発泡押出成形を行って良好な注入が行えることを確認した。

3 年間をもって本事業の当初の目的はほぼ達成できた。無添加で 20 倍以上発泡のシートサンプルを安定的に制作でき、熱成型も可能で、熱伝導率が 0.027W/m･k 以下になった。し

かし、表面平滑性の向上、セルのより微細化、耐熱性及び断熱性の改善などはまだ完璧の結果が出ていない。ただ、これらの問題を解決するには、鎖延長剤、核剤等の添加剤及び樹脂のブレンドの手法を取る必要があることがわかった。この検討においては、3 年間はまだまだ足りないのは事実である。

また、添加剤により、できた製品のコストが高くなり、既存商品（PSP）との競争には優れない。より有効、より安価な添加剤の使用、添加剤の用量、成形条件の検討などの方法を用いて、コストをより一歩軽減し、もっと競争力のある製品を作るには、しばらく時間がかかる。

なお、この 3 年間を通して、市場の変化、機械の経時変化、原料の変化等により色々な変化に応じる検討がまだまだ必要なことがわかった。今後ともこのプロジェクトを本当の事業化につなげていくために推進していきたい。

平成 26 年度ものづくり中小企業･小規模事業者等連携事業創造促進事業
戦略的基盤技術高度化支援事業「グリーンプラスチックスの超臨界二酸化炭素による連続発泡成形技術の開発」に係る委託業務成果報告書

発　行　平成２７年３月

発行者　一般財団法人 大阪科学技術センター

〒550-0004 大阪市西区靭本町１丁目８番４号

TEL 06-6443-5326

（無断禁転載・複製）