

# ポリ乳酸系バイオマス材料:BIOLLOY®

Biomass plastic based on poly lactic acid (PLA):BIOLLOY®

機能化学品事業部 第二部

Performance Chemicals Div. Dept. II

## 1 はじめに

地球温暖化や石油資源の枯渇などから、環境維持を念頭に置いた持続可能な社会の構築が叫ばれている。

合成樹脂は社会の隅々まで利用されているが、そのほとんどが石油を原料として合成されている。合成樹脂を環境にやさしい材料にする動きは主に三つの方向に分類することができる。ひとつはリサイクル性の付与。二つ目は生分解性の付与、そして三つ目に石油資源に頼らないバイオマスを利用したバイオマス材料化が挙げられる。

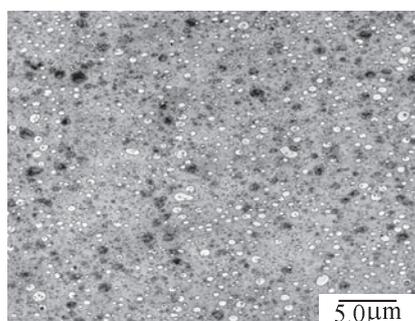
バイオマス材料を利用した合成樹脂は、①持続的な生産可能性と、②カーボンニュートラル性(バイオマス材料は大気中の二酸化炭素を光合成で固定したものである)の2点に特徴がある。バイオマス合成樹脂として様々な材料が提案されているが、広く利用されているバイオマス合成樹脂はポリ乳酸(PLA)である。PLAは繊維、フィルム、シート、ブロー容器、射出成形品などに使用されている。しかし、汎用樹脂と比較すると、耐衝撃性が低く、加

水分解が容易で耐久性に劣る、などの課題があった。これらの課題の解決策として、他の樹脂とのアロイ化が検討されてきている。

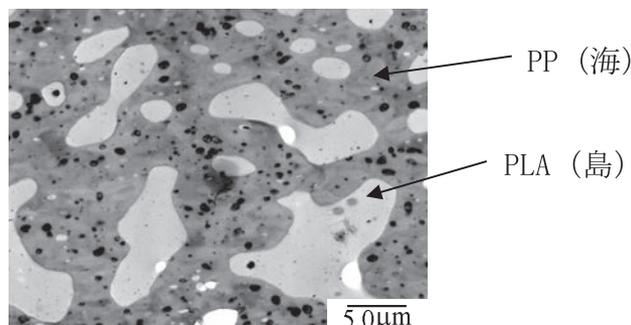
JSRでは、熱可塑性エラストマー「JSR EXCELINK®」やABS樹脂で培った製造・開発の技術を活かして、新たなPLA系バイオマス材料「BIOLLOY®」を開発し、上市した。BIOLLOY®には、オレフィン系樹脂とPLAのアロイ材料と、ABS系樹脂とPLAのアロイ材料があるが、前者はJSR株式会社が、後者はテクノポリマー株式会社がそれぞれ主となって開発を行い、両社共同で市場展開を行っている。ここでは、それぞれのPLA系バイオマス材料BIOLLOY®を紹介する。

## 2 「BIOLLOY®Pシリーズ」(PLA/PPアロイ)

JSRはPLAとオレフィン系樹脂の両者に対して高い親和性を有する独自の相溶化材を開発した。この相溶化材を利用して、PLAとポリプロピレン(PP)のアロイ材として完成したのが、「BIOLLOY®Pシリーズ」である。



「BIOLLOY®」



PLA/PP (相溶化剤無し)

図1 「BIOLLOY®Pシリーズ」の透過型電子顕微鏡写真

「BIOLLOY®Pシリーズ」のPLAとPPの分散状態を透過型電子顕微鏡により観察した結果を図1に示す。比較のためにPLAとPPを単純にブレンドした場合の分散状態も示した。白く見える部分がPLA、灰色の部分がPPである。単純ブレンド材はPLAとPPの相溶性が低いためにPPの海の中に様々な大きさのPLAの粒子が分散している。大きなPLA粒子では数十μm径のものも見られる。一方、相溶化材を用いた「BIOLLOY®Pシリーズ」ではPLAが微細(約1μm径)な粒子となって均一にPP中に分散している様子が観察される。この良好な分散状態が、PPの良好な成形性を維持しながらPPを上回る耐衝撃性を実現できた一因である。

JSR独自の相溶化材は、この良好な分散状態をPLAやPPの分子量によらずに実現できることから、射出成形グレードとブロー成形グレードを開発することができた。

「BIOLLOY®Pシリーズ」の射出成形グレードは、PPとPLAが持つ高い流動性を活かした材料設計になっているため、薄肉の製品や複雑な形状の製品の成型が可能で

ある。射出成形品表面のスキン層が安定に得られるため表面転写性も良好で、表面意匠性に優れる成形品を得ることができる。「BIOLLOY®Pシリーズ」の射出成形グレードの代表物性を表1に示す。

「BIOLLOY®Pシリーズ」のブロー成形グレードはパリソンの耐ドロダウン性が良好で、偏肉のない均一な膜厚を持つ薄肉成形品を得ることが可能な材料設計になっている。また、表2に示すとおり、衝撃強度を大きく向上させたため、ブロー成形によるボトル製品の薄肉化を可能にした。これを実証するブロー成形品の落下衝撃試験結果を表3と図2に示す。試験はブロー成形ボトルを満水状態にして、1mの高さからボトル底面を下にして鉄板上に落下させてボトルの状態をみることで実施した。通常のブロー成形用PPで作成したボトルは肉圧が0.4mmで割れが発生したのに対して、「BIOLLOY®Pシリーズ」製ボトルは肉厚0.2mmの薄肉成形品でもボトルに割れは発生せず、高い耐衝撃性を得ることが確認できた。PPで割れないブローボトルを作る場合は肉厚が0.6mm必要なのに対して、

表1 「BIOLLOY®Pシリーズ」射出成形グレードの代表物性

項目	試験法	単位	BIOLLOY® 射出成形グレード BL010	PP	
引張り強さ	ISO 527	MPa	23	32	
曲げ強さ	ISO 178	MPa	32	35	
曲げ弾性率	ISO 178	MPa	1150	1300	
シャルピー衝撃強さ	ISO 179	kJ/m <sup>2</sup>	6	4	
ロックウェル硬さ	ISO 2039	—	R85	R99	
荷重撓み温度	0.45 MPa	ISO 75	℃	59	114
MFR	230℃, 21.2N	ISO 1133	g/10min.	28	30
密度	ISO 1183	g/cm <sup>3</sup>	0.98	0.9	
バイオマスプラスチック度	—	%	>25	—	

表2 「BIOLLOY®Pシリーズ」ブロー成形グレードの代表特性

項目	試験法	単位	BIOLLOYR® ブローグレード BL003	PP	
引張り強さ	ISO 527	MPa	29	32	
曲げ強さ	ISO 178	MPa	30	44	
曲げ弾性率	ISO 178	MPa	1250	1650	
シャルピー衝撃強さ	ISO 179	kJ/m <sup>2</sup>	40	11	
ロックウェル硬さ	ISO 2039	—	R73	R90	
荷重撓み温度	0.45MPa	ISO 75	℃	60	110
MFR	230℃, 21.2N	ISO 1133	g/10min.	1.4	2.5
密度	ISO 1183	g/cm <sup>3</sup>	0.98	0.9	
バイオマスプラスチック度	—	%	>25	—	

「BIOLLOY®Pシリーズ」はその三分の一である0.2mmの肉厚でよい。このことは、PP(0.6mm)厚に対して、50%軽量化したブローボトルが製造できることを示している。

### 3 「BIOLLOY®Kシリーズ」(PLA/ABSアロイ)

「BIOLLOY®Kシリーズ」はテクノポリマーがABS樹脂用途を念頭に材料開発を行ったPLA/ABSアロイである。以

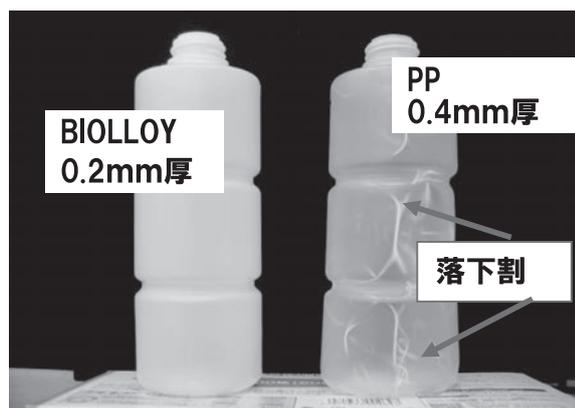


図2 満水落下試験後のブローボトル外観

下に「BIOLLOY®Kシリーズ」の特徴を紹介する。

PLAは衝撃強度が低く、特に高い衝撃強度が特徴であるABS樹脂の用途にPLAを展開することは困難であった。ABS樹脂に単純にPLAを添加しても衝撃強度は上がらない。それは、PLAとABS樹脂の相溶性が低いためである。テクノポリマーはJSRとは異なる独自の重合技術を利用して、ABS系樹脂とPLAの両者に高い親和性を有する新規の相溶化材を開発した。さらに、ABS樹脂開発で培ってきたコンパウンド技術を加えることで、「BIOLLOY®Kシリーズ」を開発することができた。特徴はABS樹脂と同等の衝撃強度を示すだけでなく、ABS樹脂のもうひとつの特徴である良好な外観を示すことである。「BIOLLOY®Kシリーズ」の代表物性を表4に示す。

上述したとおり、「BIOLLOY®Kシリーズ」はABS樹脂と同等の良好な外観を与える。ABS樹脂は着色性が高く、用途に応じてさまざまな色に着色することができる。しかし、相溶性が低いPLAをABS樹脂に添加すると、熔融状態の樹脂に大きなせん断歪が加わる射出成形品では外観の不均一(色目の縞模様=色ムラ)が発生する。外観不良

表3 ブローボトルの落下試験結果

容器材料	厚み(mm)	耐衝撃性
BIOLLOY® ブロー成形グレード BL003	0.2	◎ (30回以上でも割れなし)
	0.4	◎ (30回以上でも割れなし)
	0.6	◎ (30回以上でも割れなし)
PP	0.2	× (1~3回で割れ発生)
	0.4	× (1~3回で割れ発生)
	0.6	○ (10回で割れなし)

表4 「BIOLLOY® Kシリーズ」(PLA/ABS)の物性

項目	試験法 (ISO)	単位	PLA/ABS			ABS	PLA	
			KG320	KG330	KG340	ABS130		
			標準	高剛性	高剛性	高衝撃		
引張り強さ	527	MPa	55	49	68	47	71	
曲げ強さ	178	MPa	82	87	95	75	102	
曲げモジュラス	178	MPa	2630	2950	3270	2470	3570	
シャルピー衝撃強さ	179	kJ/m <sup>2</sup>	31	17	6	20	2	
ロックウエル硬さ	2039	-	R116	R115	R117	R109	-	
荷重撓み温度	0.45MPa	75	℃	73	63	56	-	53
	1.80MPa		℃	66	58	-	80	-
MFR	220℃×10kg	g/10min	20	43	69	18	-	
密度	1183	g/cm <sup>3</sup>	1.13	1.17	1.21	1.05	1.26	
燃焼性	UL-94		HB	-	-	HB	-	
バイマス登録No.			C00093	C00094	C00095	-	-	
バイオマスプラスチック度		%	>25	>40	>70	-	-	

部の分析により、図3に示すとおり、PLAとABS樹脂の相分離が発生した部分の界面で起きる光散乱が外観不良の原因であることを確認した。図3のうち、PLAは白色部で、灰色の部分がABS樹脂である。

「BIOLLOY® Kシリーズ」を用いると、成形時に大きなせん断歪が発生する成形品でも外観不良が見られないことを確認した。その効果を図4に示した。単純にPLAとABS樹脂をアロイ化した樹脂では色むらが激しく発生するのに対して、「BIOLLOY® Kシリーズ」では色ムラは見られない。この効果は成形品の表面光沢の向上にも寄与している。自然色(無着色)の「BIOLLOY® Kシリーズ」で成形した製品は、外観良好なABS樹脂と同等の光沢を示す。

ABS樹脂は耐衝撃性や外観に加えて、優れた二次加

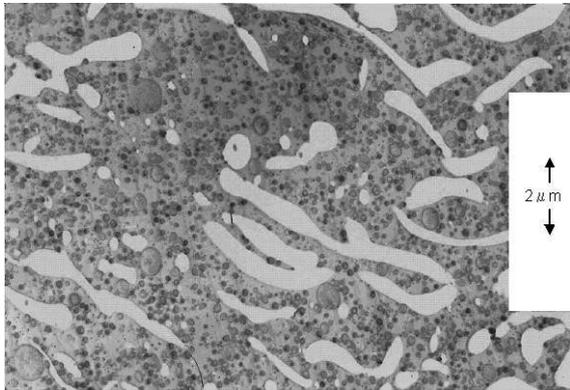


図3 色ムラ発生部の電子顕微鏡観察結果

工性も特徴である。例えば、樹脂成形品に、印刷、塗装、蒸着、スパッタ、ホットスタンプなどの二次加工が容易に加えられる。「BIOLLOY® Kシリーズ」ではABS樹脂と同等の二次加工性を示すことが確認できている。図5に印刷性と蒸着性を評価した結果を示した。また表5に塗装性を評価した結果を示した。

ABS樹脂の重要な用途である電気・電子機器ではULなどで規定される難燃規格への対応が求められる。PLAは燃焼時に発生する熱が石油由来の樹脂に比べて低いという特徴を持つが、一方では図5に示すように熱分解の開始温度が低いという弱点も持っている。PLAの分解温度が低いために、PLAとABS樹脂のアロイを難燃化するためには単純に難燃剤を選択するだけでは不足で、PLAの熱分解防止が重要な技術課題となった。特に薄肉化するほど成形品中のPLAの分解が起こりやすく、難燃剤を多量に添加しても難燃化は困難であった。

この課題の解決にも、PLAの均一分散とそれを取り巻くABS樹脂との相溶性向上が有効に作用して、従来にない肉厚1.2mmでV2を達成する「BIOLLOY® Kシリーズ」の開発に成功した。開発した難燃(V2)材のKF1380の物性を表6に示す。

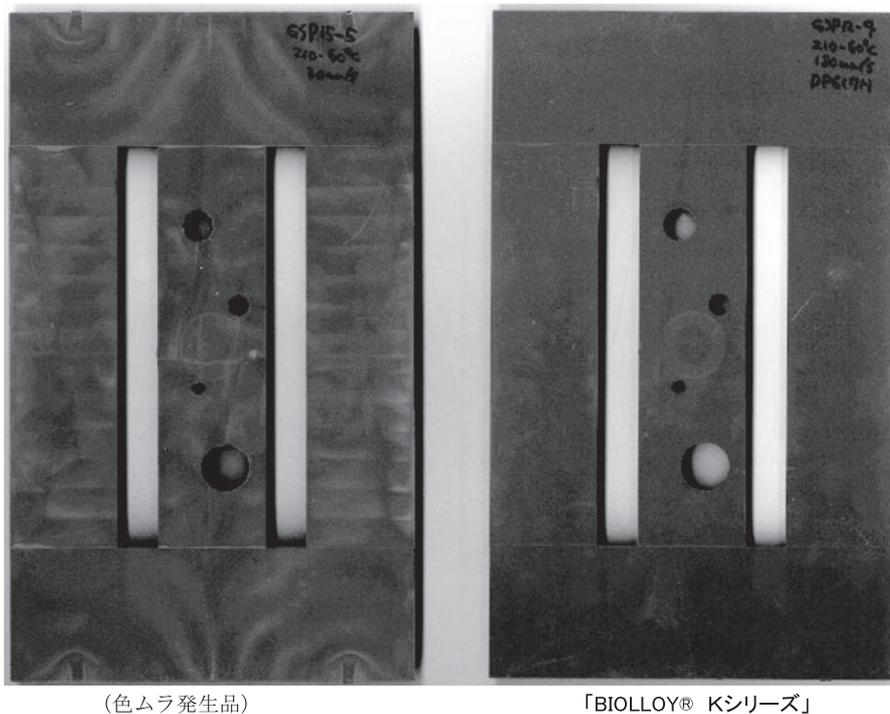
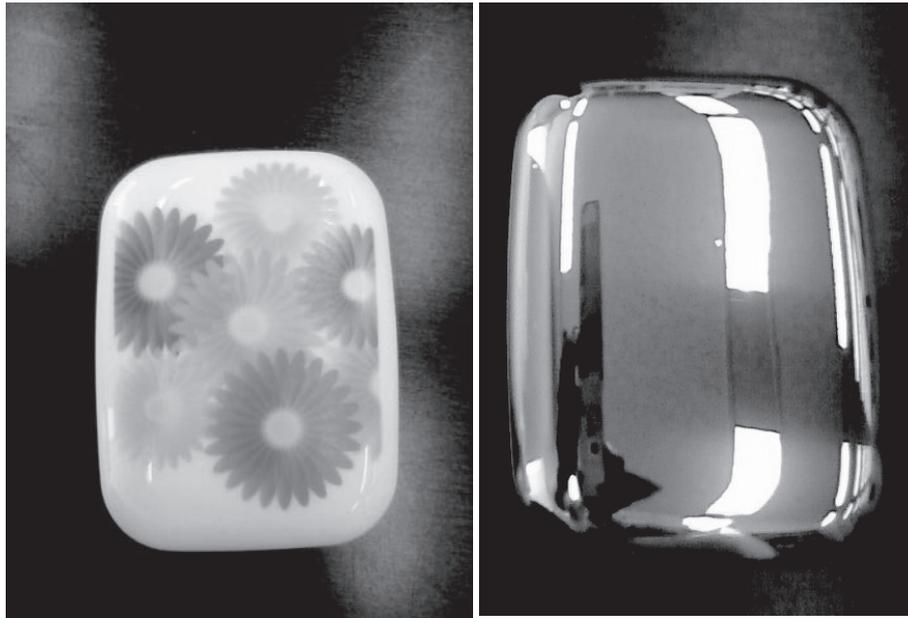


図4 「BIOLLOY® Kシリーズ」の色ムラ改良効果



印刷性評価サンプル

蒸着性評価サンプル

図5 二次加工性評価

表5 「BIOLLOY® Kシリーズ」の塗装性評価結果

		BIOLLOY KG320	BIOLLOY KG330	BIOLLOY KG340	ABS130
塗装直後の外観*1	ワキ	○	○	○	○
	タレ	○	○	○	○
	スイコミ	○	○	○	△
塗膜密着強度*2	剥離	○	○	○	○

\*1:目視で外観を判定

\*2:碁盤目状にカットしセロテープによる剥離試験実施。○:剥離なし

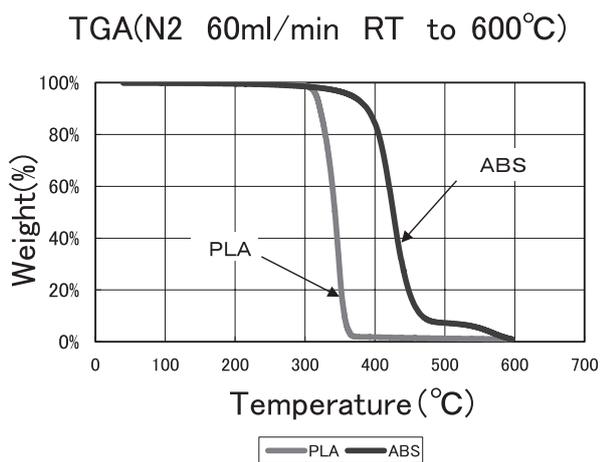


図6 PLAとABS樹脂の熱分解挙動

#### 4 まとめ

JSRとテクノポリマーがそれぞれに開発した「BIOLLOY®」は、それぞれの特徴を活かした用途が考えられる。「BIOLLOY®Pシリーズ」は射出成形性やブロー成形

性に加えて耐衝撃性が高いことを活かすことができる、化粧品やトイレタリー関係の容器、エアダクトなどの自動車部品、家電・電子機器部品(トナーボトルなど)への展開が進んでいる。

特にブロー成形グレードは汎用PPよりも薄肉にできるという利点があるために、PLAを使用することによる環境対応だけでなく成形品の重量を減らすことによる環境対応も期待できる上に、コスト削減にも寄与できるメリットがある。

「BIOLLOY®Kシリーズ」はABS樹脂と同等の成形性、物性バランス、さらに良好な外観や多彩な二次加工への対応などの特徴から、ABS樹脂の環境対応化への適用が検討されている。具体的には、化粧品などの高外観容器や、楽器用途などへの展開が検討されている。

PLAを中心としたバイオマス樹脂は、汎用樹脂に肩を並べる性能をもつものとして認識されつつある。その中でも「BIOLLOY®」は、汎用樹脂と同等以上の性能を持つものとして市場へ展開を行っている。環境対応といえども、汎

表6 「BIOLLOY® Kシリーズ」 KF1380(難燃グレード)の物性

項目	試験法 (ISO)	単位	BIOLLOY		難燃ABS	
			KG320	KF1380	F1384	
バイオマス登録No.			C00093	申請中	-	
バイオマスプラスチック度		%	>25	>25	-	
引張り強さ	527	MPa	55	63	48	
曲げ強さ	178	MPa	82	93	71	
曲げモジュラス	178	MPa	2630	3000	2310	
シャルピー衝撃強さ	179	kJ/m <sup>2</sup>	31	20	19	
ロックウエル硬さ	2039	-	R116	R118	R109	
荷重撓み温度	0.45Mpa	75	℃	73	80	81
MFR	220℃×10kg		g/10min	20	52	42
密度	1183	g/cm <sup>3</sup>	1.13	1.20	1.05	
燃焼性	UL-94		HB	1.2mmV2	1.5mmV2	

用樹脂の単純な置き換えでは市場が広がりにくい側面を持っていることから、相溶化技術とコンパウンド技術を最大限に活用することで、環境対応に加えてコストメリットなど

プラスアルファの性能を持った「BIOLLOY®」が着目を浴びている。