

技術資料

PLA/PBS/CNF の加水分解特性及び加水分解抑制剤の添加効果

琴原 優輝^{*1)}, 賀儀山 善隆^{*2)}, 布施 佳昭^{*2)}, 嶋田 勤^{*2)}

Hydrolysis Characteristics of PLA/PBS/CNF and Effects of Adding Hydrolysis Inhibitor

KOTOHARA Yuki^{*1)}, KAGIYAMA Yoshitaka^{*2)}, FUSE Yoshiaki^{*2)}, SHIMADA Tsutomu^{*2)}

本報告では、ポリ乳酸（PLA）やポリブチレンサクシネート（PBS）で起きる加水分解に着目し、PLA/PBS に補強を目的として添加したセルロースナノファイバー（CNF）を複合化した影響について、高温多湿の環境下（温度 60℃、湿度 80%）に 33 日間置いた試験片を用いて、機械的強度試験（曲げ弾性率、最大曲げ応力及び最大引張応力）及び熱重量分析による 10%重量減少温度の各経時変化を測定するとともに、加水分解抑制剤の添加効果について検証した。その結果、CNF を複合化した材料は、CNF を複合化していない材料に比べ加水分解が促進される可能性が高く、加水分解抑制剤の添加により物性低下の進行を抑えられることが分かった。加水分解抑制剤は特に、CNF を複合化していない PLA/PBS で有効であった。一方で、外観では CNF の複合化により加水分解後も試験片の形状が保たれる可能性が示唆された。CNF を複合化した材料で加水分解が促進されるのは、CNF が吸水性の材料であり加水分解に必要な水の供給源になっていることが考えられるが、これについてはさらなる検証が必要である。

1. 緒言

近年、プラスチック業界では、脱炭素社会の実現や資源循環の観点から、石油由来のプラスチックを植物由来のプラスチック「バイオマスプラスチック」に代替する試みが推進されている。このバイオマスプラスチックの代表的な例としてポリ乳酸（PLA）やポリブチレンサクシネート（PBS）が挙げられる。これらは、植物から抽出される成分から製造されることに加え、微生物により分解される「生分解性プラスチック」でもあり、環境調和型の材料として従来から農業用フィルムやカトラリー等で活用されてきた。最近では、さらに家電製品や自動車用の製品にも活用が進められている。しかしながら、前者と後者では求められる性能や機能が大きく異なり、とりわけ後者では、少なくともプラスチックの分解が容易に起きない工夫が必要となる。他方、木材をナノスケールまで解せんしたセルロースナノファイバー（CNF）が、プラスチックの補強材料として以前から注目を集めている。バイオマスプラスチックと同様、植物由来であり、環境調和型の材料として好まれる一方、セルロース系の材料が分解性に与える影響については議論がある¹⁾。そこで本研究では、PLA や PBS で起きる加水分解に着目し、PLA/PBS に CNF を複合化した影響について、高温多湿の環境下（温度 60℃、湿度 80%）に置いた試験片を用いて、機械的強度試験及び熱重量分析の各経時変化の観点から考察するとともに、加水分解抑制剤の添加効果について検証した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 材料

検討に使用した材料及び構成割合を表 1 に示した。材料は、株式会社吉川国工業所で開発中のものを使用し、多目的ダンベル試験片に射出成形されたものを試験に供した。なお、加水分解抑制剤はポリカルボジイミドベースのものを使用し、表中で有と記載したものは、各複合材料 100 質量部に対し 1 質量部添加されていることを意味する。

表 1 使用材料及び構成割合

記号	材料			加水分解抑制剤の添加
	構成割合(wt%)			
	PLA	PBS	CNF	
A	87.5	12.5	0	無
B	87.5	7.5	5	無
C	87.5	7.5	5	有
D	87.5	12.5	0	有

2.2 恒温恒湿機による加水分解

予め 70℃で 5 時間半程度、熱風乾燥させた試験片を恒温恒湿機（アドバンテック製 THN062FB）内に投入し、温度 60℃、湿度 80% の条件で 33 日間、加水分解を行った。試験片は、投入日を 0 日目として、0 日目、7 日目、14 日目、21 日目、33 日目のものを採取し各試験に使用した。

2.3 機械的強度試験

機械的強度試験は万能試験機（インストロン社製 イン

*1) 環境技術支援科（当時：繊維・毛皮革・高分子グループ）、*2) 株式会社吉川国工業所

ストロン 5565) を用いて, 曲げ試験及び引張試験を行い, 曲げ弾性率, 最大曲げ応力及び最大引張応力を求めた. その後, 0 日目の値を 100 %とし, それぞれの保持率を算出した. 試験は, 恒温恒湿機から試験片を取り出した後, 室温で 2 時間以上, 静置してから行った. 各試験条件は表 2 に示したとおりである.

表 2 各試験条件

項目	試験速度	その他の条件
曲げ	変位0.55 mmまで: 2 mm/min.	支点間距離 64 mm
	変位0.55 mm以上: 10 mm/min.	
引張	10 mm/min.	つかみ具間距離 115 mm

2.4 熱重量分析

曲げ試験後の試験片から, 10 mg~15 mg 程度切り出し, STA (日立ハイテクサイエンス製 STA7300) により TG 測定を行った. 昇温速度は 10 °C/min.とし, 室温から 400 °C までの温度範囲について, 空気雰囲気中 (流量 100 mL/min.) で試験した. その後, 試験開始時の TG を 100 %とし, TG が 10 %減少した温度 (10 %重量減少温度) を求めた.

3. 結果及び考察

3.1 試験片の外観変化

加水分解前後の試験片の様子を図 1 に示した. 図左側が加水分解前の, 図右側が加水分解 33 日目の試験片である. A 及び B で割れが認められた. 特に A は変形が著しく, 形も崩れた状態であった. A は加水分解 33 日目の試験片で割れが認められたが, B は 21 日目の試験片から割れが認められた. 一方, C 及び D では目視による変化は認められなかった. A 及び B は加水分解抑制剤が未添加の試験片であるのに対し, C 及び D は添加された試験片であることから, これらの外観変化の差は, 加水分解の影響によるものであり, 加水分解抑制剤が機能していることが推察された. また, A, B 間の比較は CNF の複合化による差が反映されていると考えられ, CNF が複合化された B の方が形を保つことが示唆された. これは, 加水分解の進行具合や, CNF による補強効果の影響が考えられた.

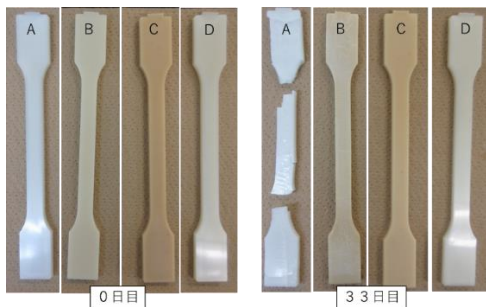


図 1 加水分解前後の試験片の様子

3.2 機械的強度試験の経時変化

まず, 各試験片の曲げ弾性率保持率の経時変化の結果を図 2 に示した. 33 日目には D を除く全ての材料で保持率の低下が認められた. 内訳を見ると, B は 14 日目まで緩やかに低下した後, 14 日目から 21 日目にかけて急激な低下が認められた. これに対して, A 及び C では 21 日目まで曲げ弾性率を保持し, 21 日目から 33 日目にかけて急激な低下が認められた. また, D については 33 日目まで概ね曲げ弾性率保持率 100 %を維持する結果であった. ここで, A, D 間及び B, C 間では加水分解抑制剤の添加の有無のみが異なる材料である. いずれの材料間も, 加水分解抑制剤が添加された材料の方で曲げ弾性率を保持する期間が長くなる結果であった. このことから, 曲げ弾性率保持率の低下は加水分解によるものであり, 加水分解抑制剤により低下の進行を抑えられることが推察された. とりわけ, D には効果的であった. また, CNF が複合化された B で最も早く曲げ弾性率保持率の低下が生じたことから, CNF が加水分解を促進させた可能性が推察された.

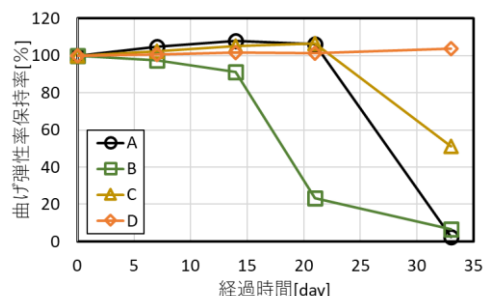


図 2 曲げ弾性率保持率の経時変化

次に, 最大曲げ応力保持率の経時変化の結果を図 3 に示した. 最大曲げ応力保持率では, B が 7 日目で既に低下しており, 次いで, A, C と続いた. これらに対し, D は概ね 100 %の最大曲げ応力保持率を維持した. 曲げ弾性率保持率の結果と比べて, 経時変化による最大曲げ応力保持率の低下がより早い時期から生じており, 曲げ弾性率よりも加水分解の影響を大きく受けることが分かった. 曲げ弾性率保持率の結果と同様, CNF を複合化した B で最も早く最大曲げ応力保持率が低下しており, CNF が加水分解を促進させていることが推察された. また, A, D 間及び B, C 間の比較から, 加水分解抑制剤を添加することで最大曲げ応力保持率の低下の進行を遅らせられることが分かった.

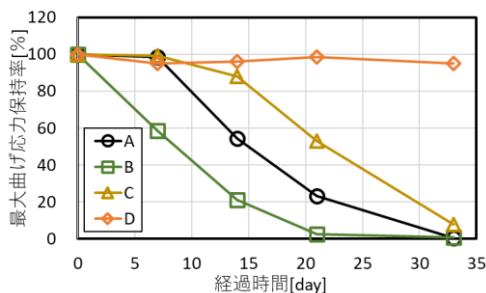


図 3 最大曲げ応力保持率の経時変化

最後に、最大引張応力保持率の結果を図4に示した。Aでは21日目、Bでは33日目の材料において、チャック圧に耐えられず材料が破損したため、測定不能となった。しかしながら、最大引張応力保持率の低下傾向については、最大曲げ応力保持率と同様の傾向を示しており、Bが7日目で既に低下しており、次いで、A、Cと続いた。これらに対し、Dは概ね90%の最大引張応力保持率を維持した。最大引張応力も最大曲げ応力同様、加水分解の影響を大きく受けるとともに、加水分解抑制剤により低下の進行を遅らせられることが分かった。また、CNFが複合化されたBで最も早く引張応力保持率の低下が認められており、引張応力においてもCNFが加水分解を促進させた可能性が推察された。

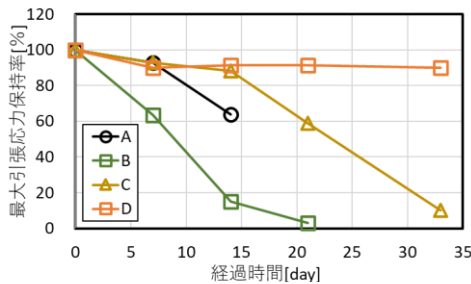


図4 最大引張応力保持率の経時変化

3.3 10%重量減少温度の経時変化

10%重量減少温度の経時変化の結果を図5に示した。樹脂によって、熱分解による10%重量減少温度は分子量低下により下がること知られており³⁾、本試験においても、加水分解による分子量低下の結果が反映されることが期待される。図5を見ると、挙動が大きく2グループに分かれており、加水分解抑制剤の添加の有無で差が出ていることが分かる。すなわち、加水分解抑制剤が添加されていないA及びBでは時間の経過に伴い10%重量減少温度の低下が認められたのに対し、加水分解抑制剤が添加されているC及びDでは33日目まで概ね維持した。また、どちらのグループも、CNFが添加されている材料の方で早い日数から10%重量減少温度が低下し始めている傾向が認められた。これらの結果から、機械的強度試験の結果と同様、10%重量減少温度の観点からも、加水分解抑制剤により材料の加水分解が抑えられていること、CNFが加水分解を促進させていることが推察された。

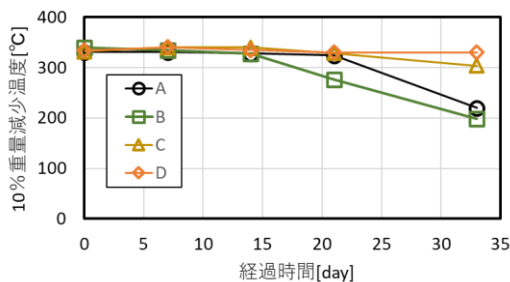


図5 10%重量減少温度の経時変化

3.4 オイル状残留物の IR 分析

33日目の加水分解試験後、A及びBのみ試験時に試験片を入れていた容器の底にオイル状の残留物が確認された。その様子を図6に示した。これらの成分を確認するため、FT-IR（日本分光製 FT/IR-6600及びIRT-7200）によるIR分析を行った。IR分析は、残留物をアルミ上に滴下し、16倍カセグレンによる顕微反射法により実施した。得られたIRスペクトルを図7に示した。A及びBともに同じ特徴を有するスペクトルであり、保有するデータベースに照合したところ最も類似するスペクトルが乳酸であることが分かった。このことから、オイル状残留物はいずれもPLAの加水分解により生成された乳酸であることが推察された。従って、C及びDでオイル状残留物が確認できなかったのは、加水分解抑制剤が添加されているためであると考えられる。また、前述のとおり、CNFが添加された材料では加水分解が促進されていることが示唆されていたが、今回のオイル状残留物の量もCNFが添加されているBの方が目視で分かる程度に多く、Aと比べより加水分解されていることが示唆された。

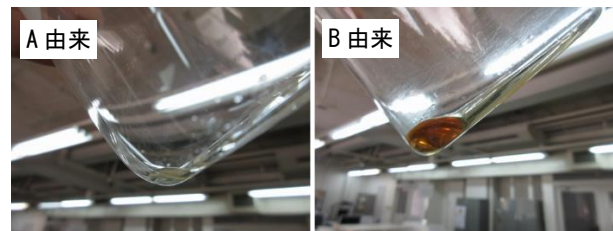


図6 オイル状残留物の様子

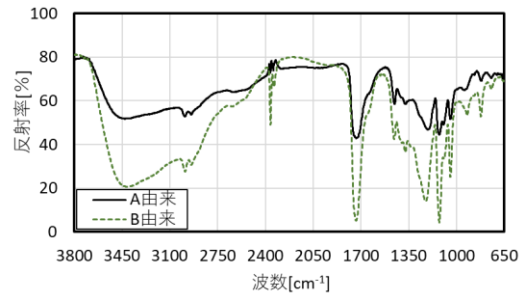


図7 オイル状残留物の IR スペクトル

4. 結言

今回、PLAやPBSで起きる加水分解に着目し、PLA/PBSにCNFを複合化した影響及び、加水分解抑制剤の添加効果について確認することを目的に、温度60℃、湿度80%の環境下に33日間置いた試験片について、機械的強度試験（曲げ弾性率、最大曲げ応力及び最大引張応力）及び熱重量分析による10%重量減少温度の経時変化について検証を行った。その結果、機械的強度試験では、加水分解抑制剤を添加した材料の方が未添加の材料と比べ各保持率の低下の進行を抑えられることが分かった。また、加水分解

抑制剤を複合化していない材料のうち, CNF を複合化した材料が各機械的強度試験で最も早く保持率を低下させた。これらの傾向は, 10%重量減少温度の経時変化でも同様であり, 加水分解抑制剤を添加した材料では 10%重量減少温度の低下の進行が抑えられていたが, 未添加の材料では低下が認められた。この低下は CNF を複合化した材料で特に顕著であった。加水分解抑制剤を添加していない材料では, 加水分解試験後の容器に, 乳酸に類似した IR スペクトルを持つ残留物が見られた。残留物の量も CNF を複合化した材料で多く見られた。これらのことから, PLA/PBS に CNF を複合化すると, 複合化していない材料に比べ加水分解が促進される可能性が高く, 加水分解抑制剤の添加により物性低下の進行を抑えられることが分かった。加水分解抑制剤は特に, CNF を複合化していない PLA/PBS で有効であった。一方で, 外観では CNF の複合化により加水分解後も試験片の形状が保たれる可能性が示唆された。CNF を複合化した材料で加水分解が促進されるのは, CNF が吸水性の材料であり加水分解に必要な水の供給源になっていることが考えられるが, これについてはさらなる検証が必要である。

5. 謝辞

本研究で使用した FT-IR は, 公益財団法人 JKA の「機械振興補助事業」により導入, 設置したものである。ここに厚く御礼申し上げます。



参考文献

- 1) 村田拓哉, 山本智昭, 吉田晋一, 鳥取県産業技術センター研究報告, No.20, p.35-38, 2017
- 2) 川野優希, 水野渡, 高松周一, 岡野優, 藤牧寛城, 永田健二, 坪井国雄, 橋場洋美, 明野美也子, 富山県産業技術研究開発センター研究報告, No.34, p.49, 2020
- 3) 斎藤憲洋, 柏木章吾, 長野県工業技術センター研究報告, No.16, p.M1-M5, 2021