

PBS を用いたオール生分解性プラスチックコンポジットの検討

菊谷 有希^{*1)}, 荒堀 康史^{*2)}, 琴原 優輝^{*1)}

A Study on Fully Biodegradable Plastic Composites Using PBS

KIKUTANI Yuki^{*1)}, ARAHORI Yasushi^{*2)}, KOTOHARA Yuki^{*1)}

生分解性かつバイオマスプラスチックである BioPBS と廃棄物として処理される倒木した桜由来のバイオマスファイバーを混練し、機械的強度および流動性を確認した。ファイバーを混練すると、添加量を増やすほど剛性は上がるが、流動性が低下することが分かった。射出成形に利用できるような流動性を向上させるため、生分解性を有する可塑剤であるアジピン酸ジオクチルを添加したところ、PBS および桜木粉の重量に対し 2.5 %以上で効果を発揮し、10 %添加時で無添加時と比較し流動性が約 5 倍になることが分かった。

1. 緒言

環境中へ流出したプラスチックに由来するマイクロプラスチックが北極海から多く見つかるなど、世界的にプラスチック汚染が問題となっている。また、使用済みプラスチックを焼却処分する割合が高い我が国においては、石油由来のプラスチックを削減することは、二酸化炭素の排出量を削減することにつながる。マイクロプラスチック問題への対応は、もちろん環境中にプラスチックごみを流出させず、適切なごみ収集やリサイクル等の処分をすることが第一ではあるが、生分解性プラスチックに置き換えることも一つの解である。また、二酸化炭素排出量の削減のために、非化石燃料由来のバイオマスプラスチックや、植物に由来するバイオマスファイバーを積極的に利用する方法が考えられる。このような生分解性プラスチックとバイオマスプラスチックは総称してバイオプラスチックと呼ばれる。

本研究では、生分解性かつバイオマスプラスチックである BioPBS (三菱ケミカル (株) 製, FZ71PM) を用い、充填剤として植物由来のバイオマスファイバーを用いた、環境に配慮したプラスチック材料の物性について、検討した。

2. PBS とバイオマスファイバーコンポジットの作製

2.1 PBS について

マイクロプラスチックの観点から、環境への負荷が少ない生分解性プラスチックのうち、最も利用されているのが、ポリ乳酸 (以下, PLA) である¹⁾。ただし、PLA は自然環境中では、微生物の酵素による分解より、非酵素的な加水分解反応が支配的であるとされている²⁾。このことから、自然環境中での分解は極めて遅く、高温条件下のコンポスト処理で分解される程度である。一方で、ポリブチレンサクシネート (以下, PBS) は化石燃料由来の原料からも合成されるが、バイオマス由来の原料から合成したもの

(BioPBS) も上市されている。また、自然環境中での生分解性についても、コンポスト中、土壌中、淡水中で分解し、グレードによっては海水中でも分解することが分かっている。このことから、今回は、BioPBS を使用することとした。ただ、BioPBS は生産性が限られており、また価格面でも割高であることから、利用は進んでいない。このため、使用する樹脂量を減らし、価格面での競争力を上げるための充填剤として、また廃棄物の有効利用の観点からバイオマスファイバーを BioPBS に加えた場合の物性の変化を調べた。

2.2 PBS+セルロースファイバーコンポジット

まず、バイオマスファイバーとして、セルロースファイバー (以下, CF) を混練し、その物性の変化を評価することとした。CF には、RETTENMAIER 社製 ARBOCEL B800 を使用した。これと PBS をテクノベル (株) 製二軸混練押出機 KZW25TW-60MG-NH(-1200)を用いて、セルロース添加量が重量比 20 %および 40 %になるよう調整し、ペレット化した。このペレットを日精樹脂工業 (株) 製射出成形機 NEX-110-18E を用いて、JIS K7139 のダンベル形の多目的試験片 (タイプ A1) を作製した。比較のために、PBS100 %の試験片およびポリエチレン (以下, PE) 100 %の試験片も作製した。40 %CF を加えたものは、PBS100 %のものや 20 %CF 入りのものと比較すると流動性が悪く、これ以上 CF の割合を増加させると成形性が悪化することが考えられたため、以後はファイバーの割合を 40 %を上限とした。これらを用いて、引張強度および曲げ弾性率を測定した。試験はそれぞれ n = 5 で行い、その平均を算出した。

2.3 PBS+桜木粉コンポジット

PBS にバイオマスファイバーを混練することが可能であることが分かったため、廃棄物として処理される、奈良県吉野町内の山林にて倒木したヤマザクラの原木を、PBS に混練することが可能か検討した。混練に適した木粉とするた

*1) 環境技術支援科 (当時: 繊維・毛皮革・高分子グループ), *2) 奈良県保健研究センター

め、奈良県森林技術センターにて乾燥させたあと樹皮を取り除き、粉碎した。更に当センターにて Retsch 社製超遠心粉碎機 ZM200 を用いて粉碎を行い、スクリーン目開き 0.2 mm を通過した、桜木粉（以下、桜木粉 200）を得た。この桜木粉を総重量の 40% 添加するため、PBS30 g に対し桜木粉 200 を 20 g 入れて、(株) 東洋精機製作所製ラボプラストミル 4C150-01 にて、160 °C、40 rpm で 10 分間混練した。

2.4 流動性評価

2.2 で CF を混練した PBS コンポジットで射出成形を行うと、PBS100% のときよりも CF 添加量が増えるほど、流動性が悪くなり、成形条件を調整する必要がある。このことから、流動性を調べるため、PBS に CF を重量比 20%、40%、桜木粉 200 を 40% それぞれ添加したもののメルトフローレート（以下、MFR）を、(株) 東洋精機製作所製メルトインデクサー TYPE C-5059D を用いて測定した。測定条件は、CF は 150 °C から 170 °C で、桜木粉 200 は想定される成形温度である 165 °C で、ウェイトはいずれも 2.16 kg の条件で測定した。

2.5 PBS コンポジットの可塑剤添加の評価

PBS コンポジットの流動性をコントロールするために、一般的に可塑剤として知られ、生物毒性のないアジピン酸ジオクチル（以下、DOA）を 2.3 の PBS+桜木粉コンポジットに添加し、その効果を検証した。PBS30 g と桜木粉 200 を 20 g、DOA を 0.5 g、1.25 g、2.5 g、5.0 g（それぞれ、PBS + 桜木粉の合計量に対し 1%、2.5%、5%、10%DOA）、ラボプラストミルで 160 °C、40 rpm で 10 分間混練した。この混練物を粉碎し、MFR を測定した。条件は 165 °C、ウェイトは 2.16 kg とした。また、DOA 添加による機械的強度を調べるため、粉碎物を (株) 東洋精機製作所製熱プレス機にて厚さ約 1 mm の長方形の板状に成形し、打ち抜き機にて、小型ダンベル試験片の形状に打ち出して、試験片とした。これらをインストロン社製 INSTRON5582 にて、引張強度については、試験速度 10 mm/min で 5 kN のロードセルを使用して、曲げ弾性率は試験速度 1mm/min で曲げ強度を試験速度 5 mm/min で 100 N のロードセルを使用して、n=3 で測定した。

3. 結果および考察

3.1 PBS+CF コンポジットの機械的強度

PBS に CF を無添加、20% 添加、40% 添加（それぞれ、PBS100%、PBS+20%CF、PBS+40%CF）したもの、および比較としてポリエチレン（PE100%）を 2.2 で示した方法で成形した試験片について、引張強度および曲げ弾性率を測定した結果を図 1、図 2 に示す。

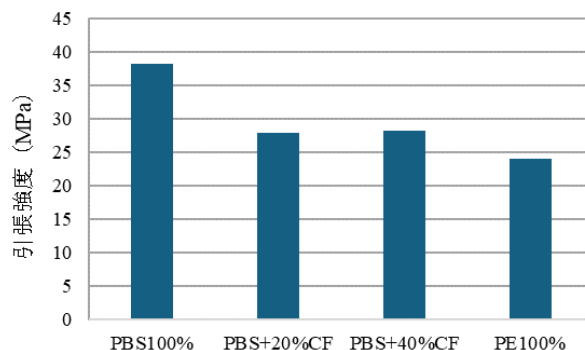


図 1 CF 添加 PBS と PE の引張強度

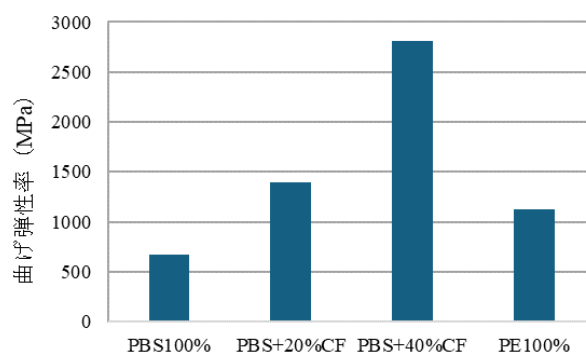


図 2 CF 添加 PBS と PE の曲げ弾性率

その結果、CF を添加すると、引張強度が低下する事がわかった。一方で、40% 添加した場合でも PE100% のものより引張強度は高いことがわかった。また、曲げ弾性率については CF を添加するほど高くなり、硬くなる事がわかった。

3.2 DOA 添加による機械的強度への影響

PBS に CF を 20%、40% 添加した際の MFR の温度依存性と、桜木粉 200 を 40% 添加した PBS の MFR を図 3 に示す。

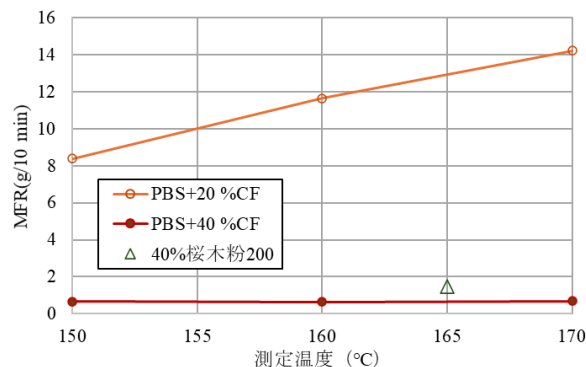


図 3 MFR の温度依存性

20%CF では、温度の上昇とともに MFR も向上したが、40%CF では今回測定した 150 °C から 170 °C の範囲ではほ

とんど変化がなかった。また、40%桜木粉 200 を添加した場合もほぼ 40%CF を添加した場合と同じ結果になった。

次に、図 4 に DOA の添加量と MFR の関係を示す。図 4 より 1% の DOA の添加では、添加していないときとほぼ同じ値となった。2.5%以上で添加量が増えるほど MFR の増加が見られ、5%添加時で 2.5 倍、10%添加時で 5.4 倍となった。このことから、今回の系で DOA が流動性向上に効果があることがわかった。

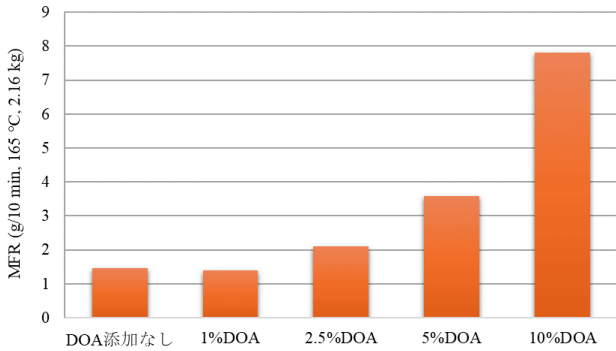


図 4 DOA 添加量による MFR の比較

3.3 DOA 添加による機械的強度への影響

図 5 に、PBS と 40%桜木粉 200 に対し DOA を 0% から 10% 添加したときの引張強度を、図 6 に曲げ強度を、図 7 に曲げ弾性率を示す。

引張強度および曲げ強度の結果から、DOA 添加なしと 1% 添加時で大きな差は見られず、2.5%以上 DOA を添加した試験片で差が見られた。これは 3.2 の MFR の結果と一致していた。引張強度については、2.5% 添加した試験片で少し低下したあとは、10% 添加まで差が見られなかった一方で、曲げ強度については DOA の添加量を増やすほど、曲げ強度が低下し柔らかくなった。また、曲げ弾性率については、DOA を添加していないものと、1%以上添加時で差が見られた。このため、曲げ弾性率では可塑剤の影響をより受けやすいことが考えられた。

可塑剤は一般的に、高分子鎖の間に入り込み、高分子同士の相互作用や水素結合を弱めることで、高分子鎖の熱運動をしやすくし、流動性を向上させる³⁾。射出成形品では、表面のスキン層とその内側のコア層の三層で構成されることが多いが、熱プレス機による成形でも表面に PBS が急冷されたことによるスキン層ができていいる可能性がある。また、スキン層とコア層では、引張強度は一般的にスキン層のほうが高いことが分かっている。ただし、スキン層はコア層に比べて薄いことから、DOA が 2.5%以上では飽和し、それ以上の濃度では、引張強度への影響が変化しなかったと考えられる。一方で曲げ強度は、引張強度と異なり、スキン層、コア層ともに影響を与えられられることから、スキン層への DOA の影響が飽和した後も、コア層へ

の DOA の影響で低下が生じたと推測される。

曲げ弾性率 E は、物質に単位断面積あたりの力 f を加えたときに、長さ l の物体が Δl だけ変形したとすれば、以下の関係が成立する⁵⁾。

$$f = E \frac{\Delta l}{l}$$

この式から、曲げ強度や引張強度と比較して、曲げ弾性率は材料の初期の微小な弾性変形挙動に依存しているため、より低濃度の DOA でも影響を受けたものと考えられる。

以上の結果を踏まえて、可塑剤の添加による機械的強度の大きな低下は DOA 濃度が 10% までの範囲においては見られないことから、流動性向上のために 10% を加えると良いと結論付けた。

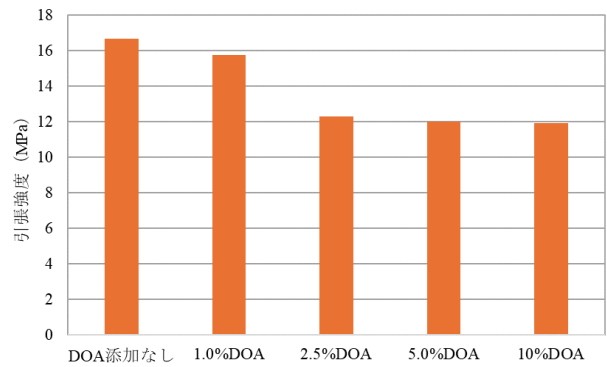


図 5 DOA 添加量による引張強度の比較

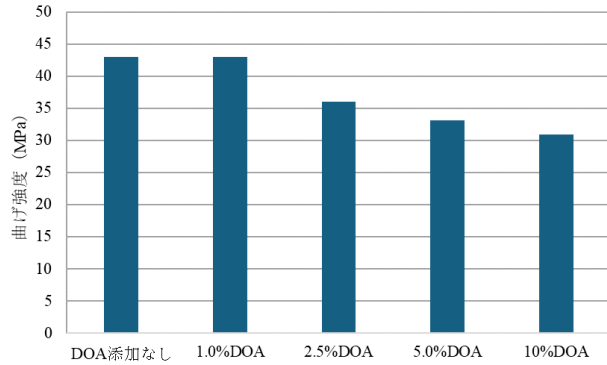


図 6 DOA 添加量による曲げ強度の比較

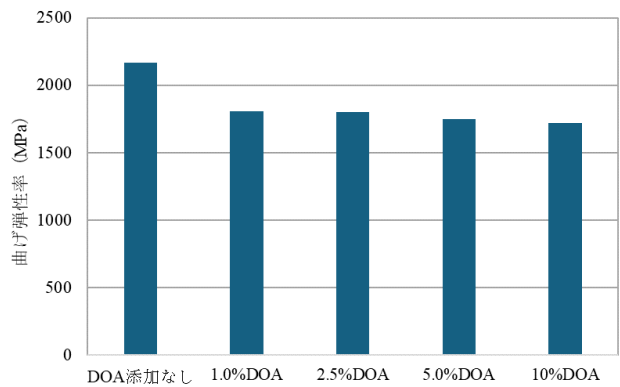


図 7 DOA 添加量による曲げ弾性率の比較

なお, 3.1 で示した CF を PBS に添加した場合の機械的強度との比較については, CF が射出成形によるダンベル試験片だったのに対し, 桜木粉 200 を PBS に添加したものは熱プレス成形により作製した試験片であり, 形状が異なるため, 一概に比較はできない。

862, 高分子学会誌「高分子」, 1964

4. 結言

生分解性があり, バイオマスプラスチックでもある PBS に, 廃棄処分される桜に由来する木粉を混練して, 環境に配慮したプラスチックコンポジットが作製可能か検討した。まず, CF を PBS に添加し, 課題の洗い出しを行った結果, CF の重量割合を増加させていくと, 流動性が悪化し, 引張強度および MFR が低下することがわかった。このため, フィラーの添加量は 40% を上限とした。

次に, 桜木粉 200 を 40% 添加し, 可塑剤である DOA が流動性の向上や機械的強度にどのように寄与するか調べた。機械的強度の面では, 曲げ弾性率の変化から, DOA が 1% でも影響を与えていることが分かったが, 流動性や柔軟性を向上させるには 2.5% 以上必要であった。また, 引張強度と DOA 添加量の関係から, 引張強度にはスキン層への可塑剤の影響が重要であることが示唆された。

今後の課題として, 40% を超えるバイオマスフィラーを混練した際に, 可塑剤添加による流動性の維持とそれに伴う機械的強度の変化の検証と, 今回の熱プレス機による成形にて, スキン層がどの程度発生しているのかを偏光顕微鏡等で確認することがあげられる。

謝辞

本研究の実施にあたり, 奈良県森林技術センターの酒井温子副所長, 大久保朔実主任主事にご協力を頂きました。

参考文献

- 1) Shady Farah, Daniel G. Anderson, Robert Langer , Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review, Vol. 107, p.367-392, Advanced Drug Delivery Reviews, 2016
- 2) 関根彩香, 井上正之, ポリ乳酸とポリエチレンテレフタラートの分解速度の比較, 68 巻, 10 号, p.438-441, 科学と教育, 2020
- 3) 近江正陽: 植物資源の熱可塑化と生分解性プラスチック, SAGO PALM 13, p.20-24, 2005
- 4) 藤山光美, ポリプロピレン射出成形物のスキン層の構造, Vol. 32, No. 7, p.411-417, 高分子論文集, 1975
- 5) 桜田一郎, 高分子教室 4 高分子材料, 13 巻, 11 号, p.859-