生分解性プラスチックのフィールドテスト・暴露試験

Field Test and Exposure Test of Biodegradable Plastics

中井猛夫[*1)]、野村賀寿雄[*2)]、三橋正典[*3)]、西村敬一[*1)]

Takeo NAKAI, Kazuo NOMURA, Masanori MITUHASHI and Keiichi NISHIMURA

生分解性プラスチック材料を実製品に適用する場合には、最適な樹脂を選択するために様々なデータが必要となる。生分解性プラスチックの基本的データに関しては、測定・公開されているが、耐久性や分解性に関する実験データは、ほとんどない。本研究は、分解性と実用性の評価法として、フィールドテストと暴露試験を行った。その結果、分解性においては、でんぷん系樹脂の分解は早く、ポリ乳酸系樹脂の分解は遅いことが明らかになった。暴露試験では、でんぷん系樹脂だけが外観の変化が大きく、その他の樹脂は、外観上の変化は小さくポリエチレンと同等かそれ以上の結果であった。

1. 緒　言

廃プラスチック製品の自然環境への影響が問題となっている現在、自然環境下において微生物などにより分解する生分解性プラスチックが注目を集めている。一般に生分解性プラスチックは、その製造過程により微生物産生系、化学合成系および天然物利用系の三つに分けられる[1−6)]。

現在、生分解性プラスチックに関して、産業技術連携推進会議物質工学連合部会高分子分科会において「生分解性プラスチックのフィールドテスト」の共同試験を、また、西日本プラスチック製品工業協会が主催する産学官プラスチック成形加工技術開発推進会議（J-Pro）において「生分解性プラスチックの実用性試験」の共同研究をそれぞれ実施している。当センターもこれらの共同研究に参画し、生分解性プラスチックのフィールドテストおよび実用性試験を行ってきた。また、当センターでは、独自に生分解性プラスチックの屋外暴露試験も平行して行ってきた。実用性試験に関しては、奈良県工業技術センター研究報告（26, 18〜26（2000））にその報告を行っている。本研究では、奈良県内で実施したフィールドテストおよび屋外暴露試験の結果について報告する。生分解性プラスチックに関するこれらの実験データは、実製品への適用を考える時、非常に重要なデータとなると考えられ、生分解性プラスチックを使用する場合の参考になると確信している。

2. 実験方法

2.1 試料

本試験に使用した生分解性プラスチックは、表1に示した。また、比較試料（ブランク）として、高密度ポリエチレンを用いた。表1に示した生分解性プラスチックの成分の略称（PHB、PCL、PLA、PBSA、PEC、PHV）は、それぞれ、ポリヒドロキシ酪酸、ポリカプロラクトン、ポリ乳酸、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリエチレンカーボネート、ポリヒドロキシ吉草酸をあらわし、BG、BPが微生物産生系に、LC、BN、CG、UP、LTが化学合成系に、MTが天然物利用系に分類される。なお、DNは、PPやHDPEの分解を促進する酸化分解助剤で、充填材に該当するものと考えられ、一般的に日本で呼ばれる生分解

Table. 1 The kinds of employed biodegradable plastics

Biodegradable Plastics	Component	Manufacture	Form	Abbreviation
Biogreen	PHB	Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.	Film	BG
Mater-Bi	Starch/PCL	Novamont SpA	Film and Dumbbell	MT
Lacea	PLA	Mitsui Chemical, Inc.	Film	LC
Bionolle	PBSA	Syowa Hipolymer Co., Ltd.	Film and Dumbbell	BN
Celgreen	PCL	Daicel Chemical Industries, Ltd.	Film and Dumbbell	CG
U-PEC	PEC	Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.	Film and Dumbbell	UP
Biopole	PHV/PHB	Monsanto Co.	Dumbbell	BP
Lacty	PLA	Shimadzu Co.	Dumbbell	LT
Degra-Novon	−	Novon Japan, Inc.	Dumbbell	DN
High Density Polyethylene	−	Mitsubishi Chemical Co.	Dumbbell	HDPE

[*1)]高分子技術チーム　[*2)]高分子技術チーム（現在、奈良県保健環境研究センター）
[*3)]高分子技術チーム（現在、企画・交流支援チーム）

性プラスチックとは異なり、広義の生分解性プラスチックと言える。

2.2 フィールドテスト

(1)　フィルム試験片

表１に示した形状の欄にフィルムと記載している６種類の樹脂について、フィルム試験片を用いた埋没試験を行った。サンプルは、ダンベル試験片であり、試験片の厚みは、約0.02㎜である。試験片は、農地（奈良県農業技術センター内の畑地）に約５㎝の深さに埋没し、１、３、６、９、12、16および20週間ごとにサンプリングし、土壌を除去した後、外観観察、重量保持率、引張強度、および破断伸びの保持率について試験した。なお、引張試験は、JIS K 7127に準じ、試験片の寸法（幅、厚さ）を測定した後、チャック間距離を80㎜として、引張試験機（(株) インストロン・ジャパン製　インストロン5565型）を用いて行い、保持率は式 (1) により求めた。

$$保持率（\%）= \frac{M}{M_0} \times 100 \qquad (1)$$

M：試験後の物性値

M_0：試験前の物性値

(2)　ダンベル試験片

表１に示した形状の欄にダンベルと記載のある８種類の樹脂について、ダンベル試験片を用いた埋没試験を行った。本研究は、産業技術連携推進会議物質工学連合部会高分子分科会の共同試験「生分解性プラスチックのフィールドテスト」の一環として行っているものであるため、ダンベル試験片の射出成形は、富山県工業技術センターで行ったものを使用した。埋没場所は、当センター内敷地・農地（奈良県農業技術センター内の畑地）および山林地（奈良県農業技術センター茶業分所内山林地）の三ヶ所とし、１、２、４、８、12、16および20月ごとにサンプリングをした。試験項目は、フィルム試験片の場合と同様であるが、引張試験におけるチャック間距離は、115㎜である。

2.3　暴露試験

表１に示した形状の欄にダンベルと記載のある８種類の樹脂ダンベル試験片を暴露台に固定し、屋外暴露を行った（水平から約30°傾斜した状態でチャック部を固定)。暴露台は、当センターの屋上に設置し、試験開始後、６、18および30月ごとにサンプリングし、フィールドテストと同様の方法で試験を行った。

３．　結果および考察

3.1 フィールドテスト

(1)　フィルム試験片

a　外観観察

観察した外観変化を、表２にまとめて示した。MT、BN、CG、ならびにUPにおいて変色が確認された。BG、LCでは、試験片において分解破断の現象が観察されたが、LCでは、その現象の発現が９週目と遅く、LCの分解は遅いことが確認できた。

b　質量保持率

質量保持率の変化を図1に示した。LC、BG、UP、CG、BN、MTの順に質量減少が大きくなっており、LCでは、ほとんど質量変化はなかった。質量減少を生分解性とみた場合、MTが最も早く分解すると考えられ、逆に、LCの生分解性は非常に低いと考えられる。

c　引張強度および破断伸び保持率

引張強度および破断伸びの保持率変化を図２、３に示した。これらの結果は、質量保持率の変化と同様の傾向を示している。しかし、これらの結果から、LCにおける保持率の低下が明確に出ており、生分解によるLCの低分子量化などが起こっていると推測される。

(2)　ダンベル試験片

a　外観観察

外観の変化を表３－５に示した。MT、BN、CG、DNでは、実験開始後すぐに変色が観察され、経時変化に伴い試験片全体が変色した。また、BP、UPでも、実験開始後短期間で変色等が確認されたが、これらの樹脂は、その後変色域がある程度広がるだけで大きな変化は生じなかった。

そして、LT、HDPEは、ほとんど変化が生じなかった。一方、試料の埋設場所における外観変化の違いはほとんど

Table. 2　The change of outward after soil degradation of film

	1 week	3 weeks	6 weeks	9 weeks	12 weeks	16 weeks	20 weeks
BG	◎	△	△	▲	▲	▲	▲
MT	○	▲	▲	×	−	−	−
LC	◎	◎	◎	△	△	△	▲
BN	○	▲	▲	▲	×	−	−
CG	○	○	▲	▲	▲	×	−
UP	◎	○	▲	▲	▲	▲	▲

◎：No change, ○：Soil adhered, △：Divided, ▲：Partly degraded, ×：Degraded

なかったが、山林地における埋設時の変化が遅い傾向が確認できできた。

b　質量保持率

各埋設場所の重量保持率を図４、７、10に示した。いずれの埋設場所でもMTにおいて、明確な質量変化が観察されたが、他の樹脂においては大きな変化がなかった。しかし、農地では、小さいもののBP、BN、CG、DNの順に質量減少が確認された。

c　引張強度および破断伸び保持率

各埋設場所における引張強度保持率の変化を図５、８、11に、破断伸び保持率の変化を図６、９、12に示した。どの埋設場所においても保持率の変化は同様の傾向にあり、MTの変化が顕著である。他の樹脂間においては、明確な差は生じていないものの、全ての樹脂で、保持率の変化が生じており、低分子量化などの生分解が起こっていることが考えられる。

Table. 3　The change of outward after soil degradation in this institute of dumbbells

	1 month	2 months	4 months	8 months	12 months	16 months	20 months
BP	◎	○	△	△	△	△	△
MT	△	△	△	▲	▲	▲	▲
LT	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
BN	○	○	△	△	▲	▲	▲
CG	○	△	△	▲	▲	▲	▲
UP	◎	○	△	△	△	△	−
DN	△	△	△	▲	▲	▲	▲
HDPE	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

◎ : No change, ○ : Slightly changed color, △ : Fairly changed color, ▲ : Almost changed color

Table. 4　The change of outward after soil degradation at farmland of dumbbells

	1 month	2 months	4 months	8 months	12 months	16 months	20 months
BP	○	○	△	△	△	▲	▲
MT	△	△	△	▲	▲	▲	▲
LT	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
BN	△	△	△	△	△	▲	▲
CG	○	△	△	▲	▲	▲	▲
UP	○	○	△	△	△	△	△
DN	△	△	△	▲	▲	▲	▲
HDPE	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

◎ : No change, ○ : Slightly changed color, △ : Fairly changed color, ▲ : Almost changed color

Table. 5　The change of outward after soil degradation in mountain of dumbbells

	1 month	2 months	4 months	8 months	12 months	16 months	20 months
BP	◎	◎	○	○	○	○	○
MT	△	△	△	△	▲	▲	▲
LT	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
BN	○	○	○	△	△	△	▲
CG	○	○	△	△	△	△	▲
UP	◎	◎	○	○	○	○	△
DN	△	△	△	▲	▲	▲	▲
HDPE	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

◎ : No change, ○ : Soil adhered, △ : Divided, ▲ : Partly degraded, × : Degraded

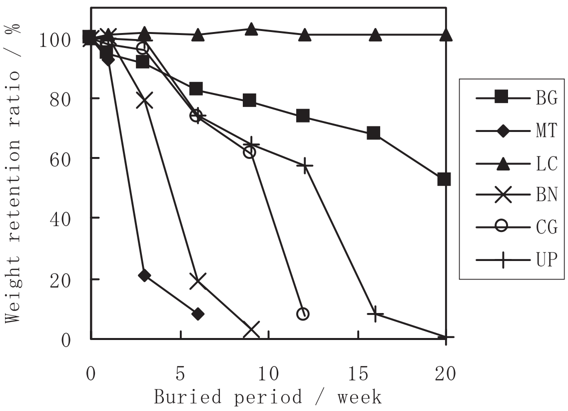

Fig.1 The changes of weight retention ratio of films after soil degradation

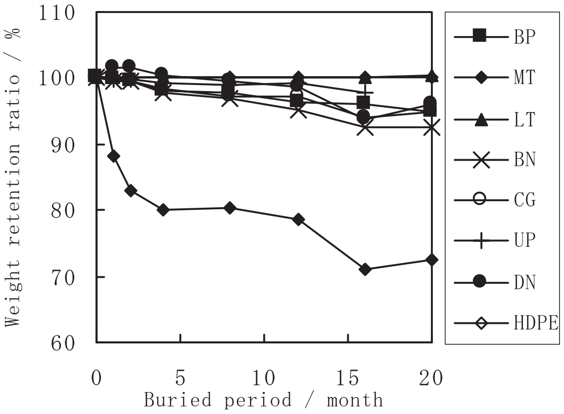

Fig.4 The changes of weight retention ratio of dumbbells after soil degradation in this institute

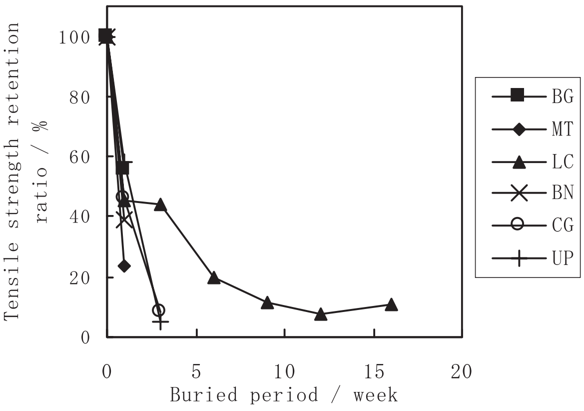

Fig.2 The changes of tensile strength retention ratio of films after soil degradation

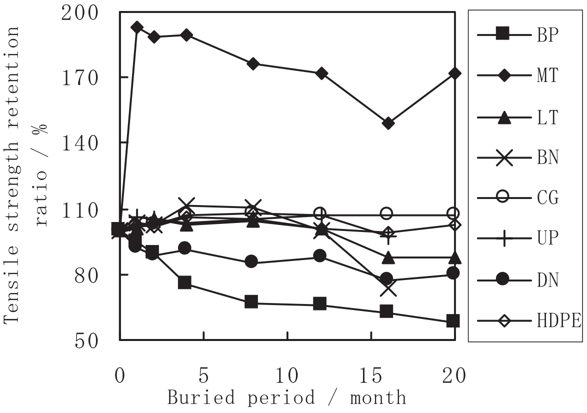

Fig.5 The changes of tensile strength retention ratio of dumbbells after soil degradation in this institute

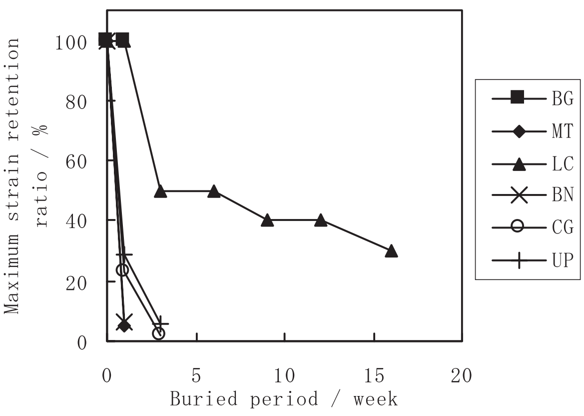

Fig.3 The changes of maximum strain retention ratio of films after soil degradation

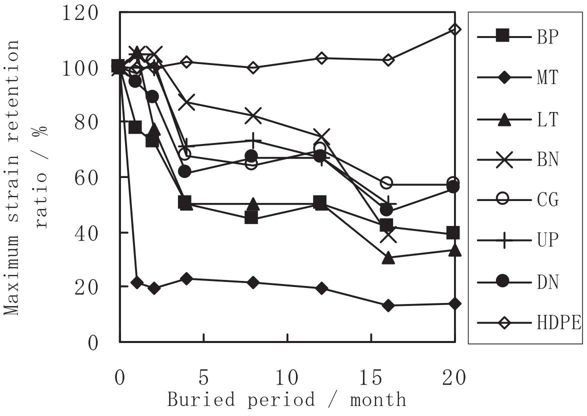

Fig.6 The changes of maximum strain retention ratio of dumbbells after soil degradation in this institute

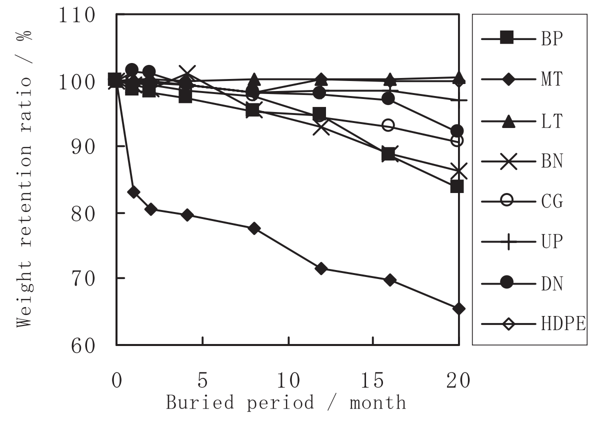

Fig.7 The changes of weight retention ratio of dumbbells after soil degradation at farmland

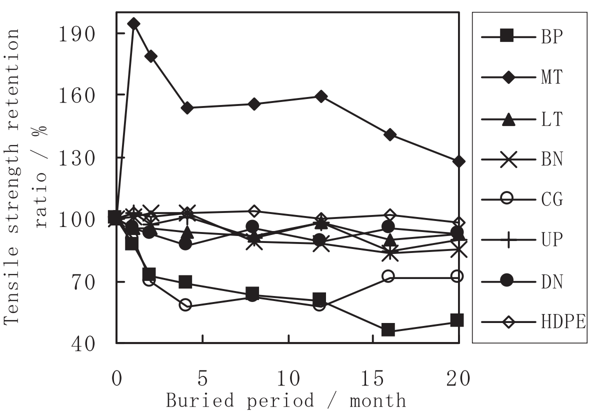

Fig.8 The changes of tensile strength retention ratio of dumbbells after soil degradation at farmland

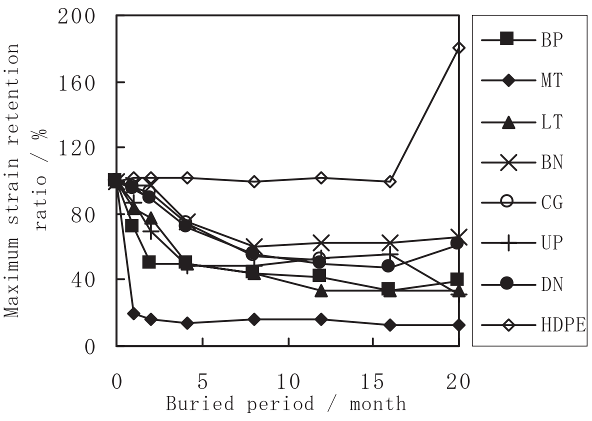

Fig.9 The changes of maximum strain retention ratio of dumbbells after soil degradationat farmland

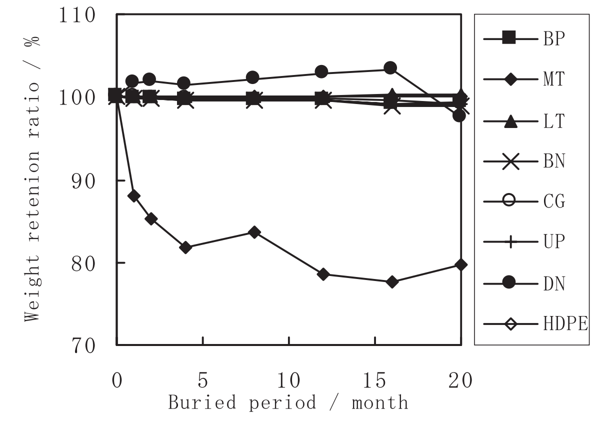

Fig.10 The changes of weight retention ratio of dumbbells after soil degradation in mountain

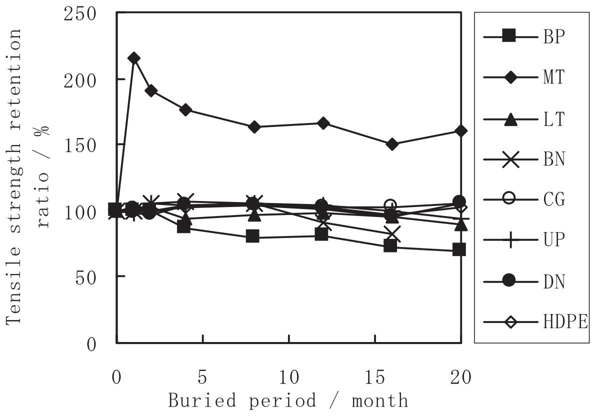

Fig.11 The changes of tensile strength retention ratio of dumbbells after soil degradation inmountain

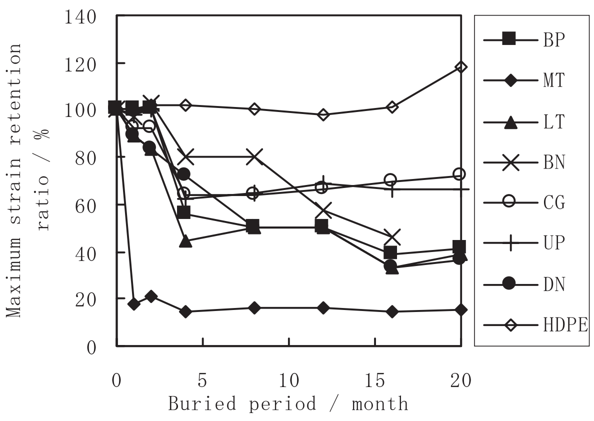

Fig.12 The changes of maximum strain retention ratio of dumbbells after soil degradation in mountain

3.1 暴露試験

⑴　外観観察

観察した外観変化を表6に示した。他の試験と同様、MTの外観変化が最も早く、30ヶ月後では、LT、UP以外の樹脂においてクラックの発生が生じた。そして、HDPEにおいては、表面色彩の変化は、ほとんど生じなかったが、30ヶ月後にはクラックが発生した。このことから、LT、UPは、HDPE以上に暴露に対する耐久性を有しているものと考えられる。

⑵　質量保持率

暴露試験における質量保持率の変化を図13に示した。

Table. 6　The change of outward after exposure of dumbbells

	6 months	18 months	30 months
BP	○	○	▲
MT	△	△	▲
LT	○	○	○
BN	◎	○	▲
CG	◎	○	▲
UP	◎	○	○
DN	○	△	▲
HDPE	◎	◎	▲

◎ : No change, ○ : Fairly changed color,△ : Almost changed color, ▲ : Cracking

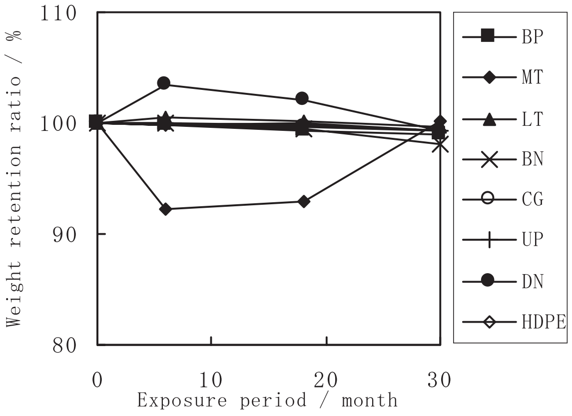

Fig.13　The changes of weight retention ration of dumbbells after exposure

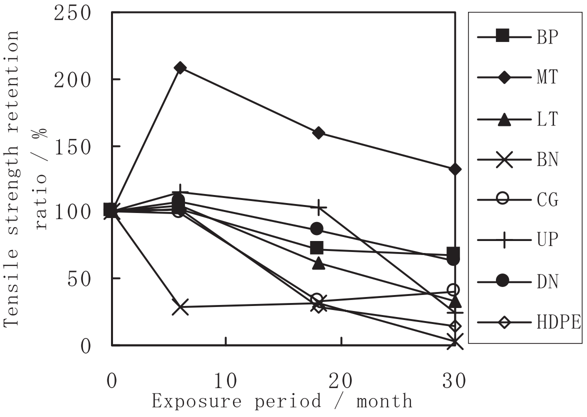

Fig.14　The changes of tensile strength retention ration of dumbbells after exposure

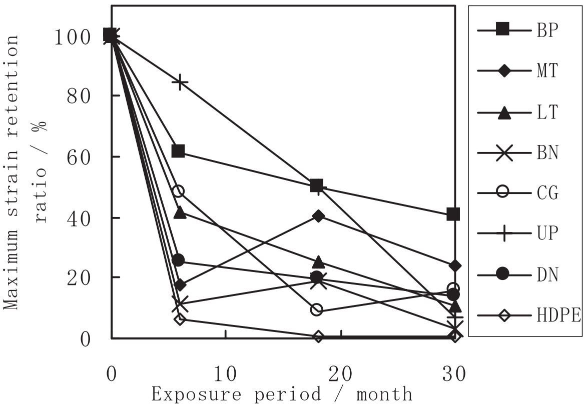

Fig.15　The changes of maximum strain retention ration of dumbbells after exposure

すべての樹脂において、ほとんど質量の変化は生じていない。MTにおいてわずかに変化があるものの、30月後には元の質量に戻っており、でんぷんの溶出や水分の吸湿が起こっている可能性が示唆される。本試験は、フィールドテストと異なり、微生物などによる生分解が起こりにくいことが原因していると考えられる

⑶　引張強度および破断伸び保持率

引張強度および破断伸びの保持率の変化を図14、15に示した。樹脂の種類によりばらつきは大きいが、BNの6、30ヶ月後における引張強度の保持率を除けば、HDPE以上の保持率を示している。ブランク（HDPE）以上の保持率を示していることを考えると、生分解樹脂でも使用条件によって、十分な耐久性を有していると言える。

4.　結　　言

生分解性プラスチックのフィールドテスト、暴露試験を行い、これらの分解性、耐久性に関するデータベースの作成を行った。このデータベースは、生分解性プラスチックの実用化を考える上で非常に重要なものである。フィールドテストと暴露試験との間には、相関が認められなかったが、暴露試験においては、ほとんどの樹脂でHDPEと同等以上の保持率を示し、用途、使用条件によっては、充分に適用できることがわかった。

参考文献

1）野長瀬三樹：工業材料, 46, ⑴ 18～21（1998）.
2）川本　和弥：工業材料, 46, ⑴ 22～25（1998）.
3）福田　和彦：工業材料, 46, ⑴ 26～29（1998）.
4）澤田　秀雄：プラスチックス,49, ⑵ 32～34（1998）.
5）大武義人, 高川慎司：プラスチックス, 49,⑵ 35～39（1998）.
6）福田　和彦：プラスチックスエージ,45,⑵ 84～87(1999).