

海洋生分解性プラスチックの劣化に関する総合的解析

村上小枝子（化学技術部 環境安全・バイオグループ）

田中聡美，加藤千尋（化学技術部 化学評価グループ）

津留崎恭一，武田理香，羽田孔明（化学技術部 材料化学グループ）

高橋亮（化学技術部 新エネルギーグループ）

長沼康弘（機械・材料技術部 解析評価グループ）

1. はじめに

近年，低炭素社会の実現に向けた取り組みとして，バイオプラスチックの積極的な利用が進められている。

工業化されたバイオプラスチックとしては，生分解性を有し，かつバイオマス由来原料から製造可能なことから普及が進むポリ乳酸（PLA）や，微生物により植物油脂から発酵生産可能なポリ-3-ヒドロキシブチレート-co-3-ヘキサノエート（PHBH）などがある。PLA は，包装材料や農業用フィルムなどの消耗品用途に加え，ブレンド，アロイ化などで強度や加工性を高めることで自動車部品や電子機器など耐久材への応用も検討されている。また，PHBH は，海洋生分解性を有することから，マイクロプラスチック対策の1つとして，今後さらに利用がすすむことが期待されている。

一方でその普及にあたり，バイオプラスチックにおいても，通常の使用期間には一般的なプラスチックと同様に，一定の耐久性が求められ，光・熱・水などの環境因子による劣化を考慮する必要があると考えられる。

プラスチックの劣化に関する相談は当所においても数多く寄せられている。プラスチック劣化の原因究明につながる情報を提供するため，多岐にわたる劣化評価・診断法の中から相談内容に応じて適切な手法を選択し，劣化現象を的確かつ迅速に把握することが重要である。そこでわれわれは，状況に応じた適切な解析法選定のための指針を得ることを目的とし，樹脂グレージング材¹⁾，また PLA²⁾を対象に，樹脂の機械的特性や加水分解性などの化学的性質の違いを考慮して，劣化の各ステージに応じた評価分析手法を選択する必要性を明らかにしてきた。

本研究では，海洋生分解性プラスチック，PHBH の耐候劣化について分析評価し，劣化現象の特徴について検討したので報告する。

2. 実験

2. 1 試料

PHBH は，（株）カネカから提供された Green Planet®（PHBH）フィルム，（厚さ 100 μm ）をそのまま用いた。引張試験には JIS K 6251 引張 2 号形ダンベル試験片，それ以外の測定には幅 70 mm，長さ 150 mm の短冊試験片を

作成し，使用した。

2. 2 促進耐候性試験

試験には，キセノンウェザーメーター X75LZ（スガ試験機（株）製）を使用した。試験条件は，JIS K 7350-2-1995 に準拠し，放射照度 $60 \pm 3 \text{ W/m}^2$ （波長 300～400nm），ブラックパネル温度 63°C ，1 サイクル 60 分間の照射時間中に 12 分間の水噴射を行った。暴露時間は，100，200，400，600，800 時間とした。

2. 3 促進耐候性試験を行った試料の評価

各試料について，示差走査熱量計 DSC3100（ブルカージヤパン（株）製）を用いて熱特性を，ゲル浸透クロマトグラフ HLC 8220GPC（東ソー（株）製）を用いて，分子量及び分子量分布の変化を評価した。化学構造については，フーリエ変換赤外分光光度計 FTIR-4100（日本分光（株）製）により表面数 μm の情報が得られる ATR 法を用いて赤外吸収スペクトルを測定することで評価した。力学特性については，材料試験機 5565 型（インストロンリミテッド製）により引張試験を行った。

3. 結果と考察

図 1 に耐候性試験前後の試料の様子を示す。試験後に試料の白濁が観察された。

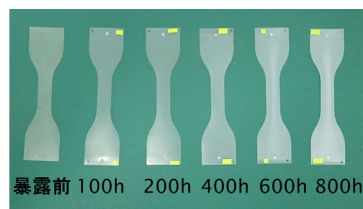


図 1. 耐候試験前後の外観観察結果

図 2 に分子量分布，図 3 に数平均分子量（ M_n ），ならびに重量平均分子量（ M_w ）の変化を示す。暴露に伴い，分子量の低下が観測され，PHBH が分解していることが確認できた。また， M_w は，緩やかに低下していくが， M_n については，暴露開始から 200 時間にかけての低下の度合いがやや大きく，その後は緩やかに低下することがわかった。 M_n

には Mw に比べて、低分子量成分の増減の影響がより大きく現れる。このことから、暴露初期において、低分子量領域の成分への分解がより進行したと考えられる。

図 4 に DSC の結果の一例として暴露時間 800 時間のサンプルの DSC 曲線を示す。PHBH では昇温により、0℃付近にガラス転移によるベースラインシフト、続いて融解による吸熱ピークが観測される。また、降温時には、結晶化による発熱ピークがみられる。このうち、降温時の結晶化開始温度に着目し、暴露時間による変化を調べた。

結果を図 5 に示す。結晶化開始温度は 200 から 800 時間にかけてほぼ一定の割合で低下した。一般的に、分子量が低いと分子拡散が早いため、結晶化速度が増加する³⁾。結晶化開始温度の低下は、暴露によって低分子量成分が増加し、より低温側から結晶化が始まるようになったことに起因すると考えられる。結晶化開始温度の低下と同様に、分子量測定においても、低分子量領域への分子量分布のシフトが観測されており、DSC と分子量測定が相関する結果となった。

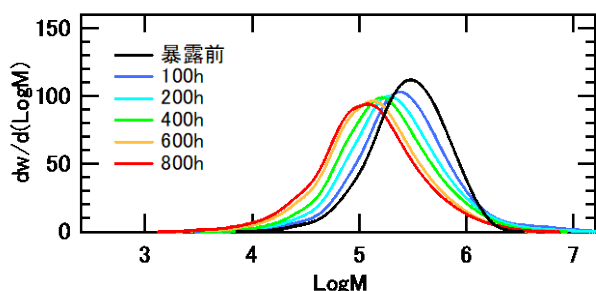


図 2. 暴露に伴う分子量分布の変化

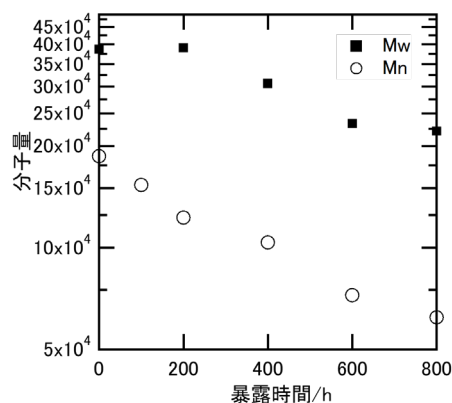


図 3. 暴露に伴う平均分子量の変化

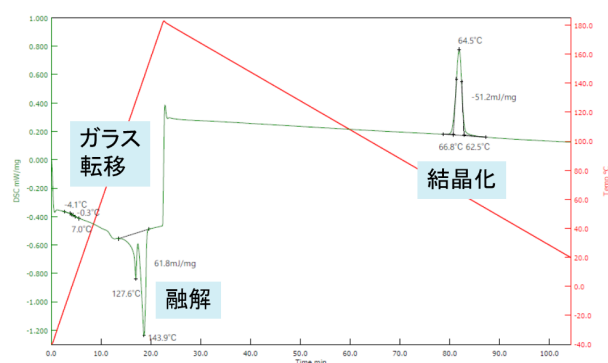


図 4. 800 時間暴露後の試料の DSC 曲線

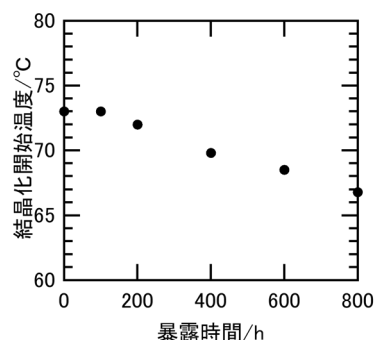


図 5. 暴露に伴う結晶化開始温度の変化

図 6-1 に暴露に伴う赤外吸収スペクトルの変化を示す。測定波数領域でスペクトルに顕著な違いは見られなかった。これは PHBH の劣化が主に主鎖の切断によるもので、単位構造に変化がないためと考えられる。

図 6-1 (a) には、1720 cm^{-1} 付近のカルボニルバンドの拡大図を示した。PHBH は、1720 cm^{-1} 付近に結晶質由来、また、1740 cm^{-1} 付近に非晶質由来の吸収を持つことが報告されている⁴⁾。そこで、各スペクトルの 1740 cm^{-1} の非晶質由来ピークに対する 1720 cm^{-1} の結晶質由来ピークの強度比をとり、図 6-2 に暴露時間経過によるピーク強度比の変化を示した。暴露時間経過に伴い、強度比の増加が認められ、暴露の影響による結晶化の進行を示唆するものと考えられる。

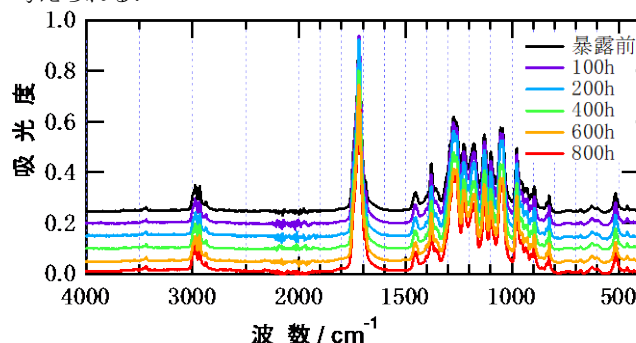


図 6-1. 暴露に伴う赤外吸収スペクトルの変化

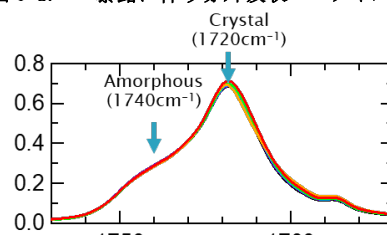


図 6-1 (a). 1720 cm^{-1} 付近の拡大図

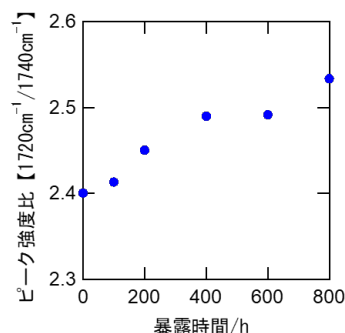


図 6-2. ピーク強度比 [1720 cm^{-1} / 1740 cm^{-1}]

次に、上述の劣化現象が材料の機械特性にどう影響するか検討した。図 7 に引張試験による引張強度ならびに破断伸びの変化を示す。引張強度については、ほぼ変化がみられなかった。破断伸びは、暴露に伴いわずかに低下したが、特に 100 時間までの初期と 600 から 800 h で低下の程度がやや大きいことが分かった。赤外吸収スペクトルの図 6-2 におけるピーク強度比の変化と類似しており、結晶化によりもろくなっている影響が示唆された。

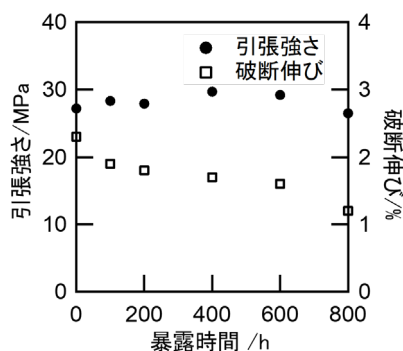


図 7. 暴露に伴う引張強度ならびに破断伸びの変化

4. まとめと今後の展開

プラスチックの劣化の総合的な解析を目的として、海洋生分解性プラスチックである PHBH を対象として、促進耐候性試験を行い、各種分析、評価を行った。表 1 に今回検討した評価法により観測された劣化現象と劣化を観測できた暴露時間をまとめたものを示す。

本研究結果については、データベース化などにより、技術支援への活用を図っていきたい。

表 1. 各評価法で観測された PHBH の劣化現象

評価項目	観測された事象	劣化を確認できた暴露時間
引張試験	破断伸びの低下	100 時間
分子量測定	分子量 (Mn) の低下	100 時間
熱分析	結晶化開始温度の低下	200 時間
赤外分光測定	非晶由来ピークに対する結晶由来ピークの増加	200 時間

【参考文献】

1. 村上他, KISTEC Annual Research Report, 57 (2021).
2. 村上他, KISTEC Annual Research Report, 29 (2023).
3. 山口政之, Polyfile, 48, 20 (2011).
4. H.Sato et al., Macromolecules, 37, 7203 (2004).