

デンプンを添加した酢酸セルロース樹脂の土壤中における 分解性に関する研究

藪谷祐希*, 森澤 諭*, 西川 孝*, 苫庵泰志*

Study on Degradability in a Landfill Test of Starch-contained Cellulose Acetate Resin

Yuki YABUYA, Satoshi MORISAWA, Takashi NISHIKAWA and Yasushi KOKEAN

The effect of starch content on the degradability in a landfill of cellulose acetate resin (CA) was investigated. In the case of 20 or 30 wt% of starch-containing, the weight of CA specimen decreased by about 50 % after 30 days of burying in the ground, and completely decayed and disappeared after 60 days. Tensile strength of the specimen decreased from 36 MPa to 10 MPa after 30 days of burying. In the analysis of the infrared absorption, intensity of the peak attributed to the acetic acid-derived functional groups decreased in each specimen, which suggests the polymer structure of CA has changed while burying period. The temperature at which the 10 %-weight decrease caused by the thermal degradation (which called as 10 % weight loss temperature) was evaluated in each buried specimen through the thermogravimetric analysis. The lowering of this temperature was observed in all the buried specimens.

Keywords: Cellulose Acetate(CA), Starch, Degradability, Tensile Strength, Acetic Acid-derived Functional Groups , Decrease of Molecular Weight

1. はじめに

プラスチックは現代社会において、日常生活用品から機械部品、輸送機器に至るまで、幅広い分野で利用されている。これは、プラスチックが優れた力学特性、成形性、化学的安定性を有しているためである。一方で、プラスチックが一度自然環境中に流出すると、ほとんど分解されることなく長期間にわたり残存し、深刻なごみ問題を引き起こすという課題も抱えている。特に、海洋におけるプラスチックごみによる環境汚染は、世界的に喫緊の課題とされており¹⁾、漁網や養殖業用資材などの漁具に用いられるプラスチックは、海洋への流出リスクが高く、環境負荷が大きい。このため、これらの用途における素材を生分解性樹脂へと早急に転換する必要がある²⁾。生分解性樹脂

の一例として酢酸セルロース樹脂が挙げられる。この素材は、土壤および海水中において生分解性を示すことから、従来のプラスチックを代替する環境調和型材料として注目されている³⁾。しかしながら、実用化に向けては、製品として使用される期間中には十分な耐久性を保持しつつ、使用後には速やかに分解されるという「生分解性の制御」が重要な課題となる⁴⁾。実際、酢酸セルロース樹脂は生分解性を有するものの、完全に分解されるまでに数年を要する場合があり、廃棄後の迅速な分解が依然として課題である。一方、生分解性を有する天然高分子として、デンプンが挙げられる。デンプンは微生物により容易に分解される特性を持つことから、酢酸セルロースとの複合化により、樹脂の生分解性が向上することが期待される⁵⁻⁶⁾。そこで本研究では、生分解性制御の中でも特に「分解促進」に着目し、天然高分子であるデンプンを

* ものづくり研究課

酢酸セルロース樹脂に添加することで、その分解促進効果を検討した。

2. 実験方法

2.1 試験体の作製

試験体の材料には、酢酸セルロース樹脂 (NEQAS OCEAN, 株式会社ネクアス製) と、デンプン (とうもろこし由来、富士フィルム和光純薬株式会社製) を用いた。なお、酢酸セルロース樹脂には、加工に適した温度まで軟化温度を下げ、成形物の柔軟性を改善するため、可塑剤が含まれている。

酢酸セルロース樹脂へのデンプンの添加量を、0 wt%, 10 wt%, 20 wt%, 30 wt%と変化させ、一軸押出装置 (VUSV40-28型、ユニオンプラスチックス社製) にて 220 °C で溶融混練し、造粒することで樹脂ペレットを得た。

得られた樹脂ペレットを射出成形機 (EC100SX II, 芝浦機械株式会社製) に投入し、JIS K 7139:2009 多目的試験片 A1 に準拠した試験片 (寸法: 170 mm × 10 mm(平行部) × 4 mm) を成形した。射出成形条件は、シリンドラム温度を 220 °C、金型温度を 40 °C とし、スクリュ回転数を 100 rpm、射出速度を 60 mm/s とした。

2.2 土壤埋設実験

作製した試験片を角型容器内に敷き詰めた土壤中に埋設し、温度 60 °C、水分率 50 % の条件で恒温槽内に設置し、一定期間、静置した。埋設期間は 30 日、60 日、90 日とし、所定の期間経過後、試験片を回収した。

2.3 生分解性の評価

2.3.1 外観観察及び重量測定

土壤中から回収した試験片を水洗後、水分をふき取り、23 °C ± 2 °C に設定した恒温恒湿室内で 18 時間以上静置した後、外観観察、重量測定を行った。外観観察は、マイクロスコープ (J スコープ HF-1000M、株式会社佐藤商事) を用いて、試験片中央付近の表面を観察した。また、重量測定においては、重量変化率を次式(1)により算出した。

$$\text{重量変化率(%)} = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100 \quad (1)$$

W₁ : 土壤埋設前の試験片の重量

W₂ : 土壤埋設後の試験片の重量

2.3.2 引張強度試験

土壤埋設前後の試験片に対し、万能試験機 (AG-100kNXplus、株式会社島津製作所製) を用いて引張強度を測定した。引張強度試験は、JIS K 7161-1:2014 に準じて行った。

2.3.3 赤外線吸収分光分析 (FT-IR)

土壤埋設前及び土壤埋設 30 日後の試験片について、端部を切り出して薄片とし、赤外線吸収分光分析装置 (Nicolet 6700、サーモフィッシュサイエンティフィック株式会社製) を用いて、樹脂に含まれる特定の官能基の挙動を観測した。観測には、1 回反射 ATR 法 (ダイヤモンドクリスタル) を用い、分解能 4 cm⁻¹、波数領域 4,000 ~ 400 cm⁻¹、積算回数 32 回の条件で行った。

2.3.4 熱重量分析 (TGA)

土壤埋設前及び土壤埋設 30 日後の試験片について、端部を切り出して約 10 mg の小片とし、熱重量分析装置 (Thermo plus 8120、株式会社リガク製) を用いて熱重量変化を測定した。流量 200 mL/min の Ar ガス雰囲気下、昇温速度 10 °C/min で 400 °C まで昇温した。

3. 結果と考察

3.1 土壤埋設に伴う外観の変化

試験片の土壤埋設前後の外観を図 1 に示す。埋設前 (埋設期間 0 日) の試験片は、デンプンを含まないものは無色透明であったが、デンプン添加量の増加に伴い、褐色に変化した。すべての試験片において、埋設したものは表面に凹凸が生じて損傷しており、デンプンの添加量が多いほど、その様子が顕著であった。これは、デンプンが酢酸セルロースに比べ微生物による分解を受けやすいためと考えられる⁷⁾。

3.2 土壤埋設に伴う重量の変化

試験片の埋設期間と重量変化率の関係を図 2 に示す。デンプンの添加量が 20 wt% と 30 wt% の試料では、30 日間の埋設により重量が約 50 % 低下し、60 日間の埋設後には崩壊が進み消失していた。このことから、デンプンの添加は酢酸セルロースの分解促進に一定の効果があることが確認された。30 日後における重量変化率は、デンプンの添加量が多いほど大きくなる傾向が窺えたが、添加量と重量変化率の間に明確な関係を見出すには至らなかった。

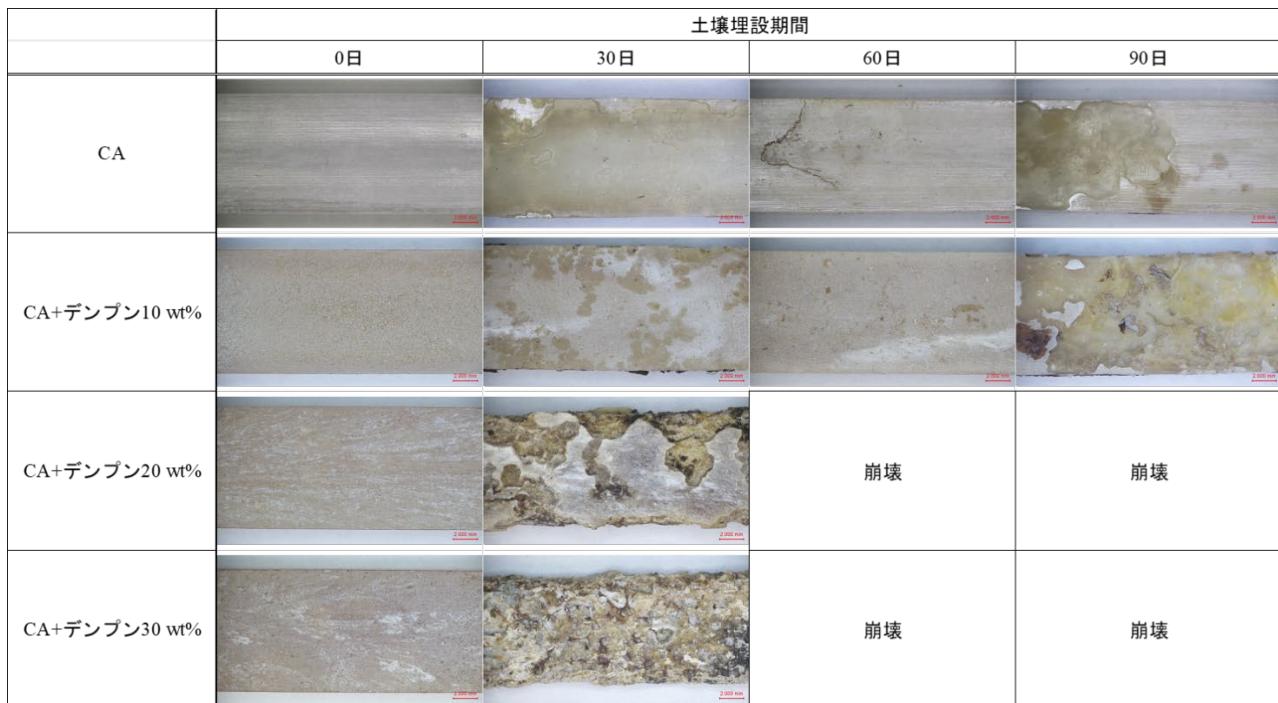


図 1 土壤埋設期間における外観変化

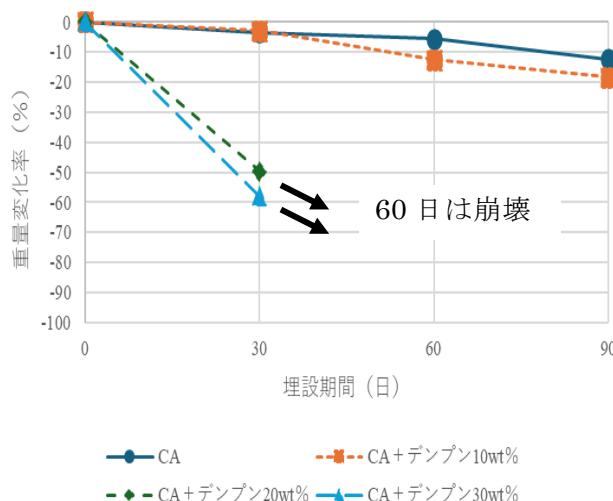


図 2 土壤埋設期間に対する重量変化

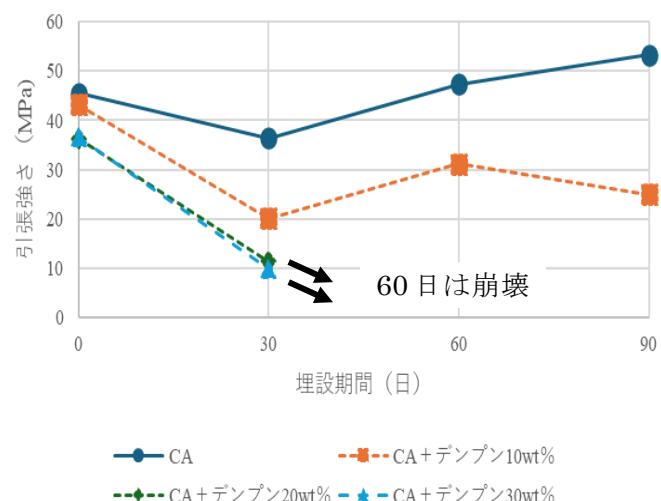


図 3 土壤埋設期間に対する引張強さの変化

3.3 引張強度

土壤埋設期間と引張強度の変化の関係を図3に示す。デンプンを含まない試験片は、30日間の埋設により引張強度が46 MPaから36 MPaへと低下した一方で、60日以降では強度が上昇する傾向を示した。デンプンを10 wt%添加した試験片は、30日間の埋設により引張強度が43 MPaから20 MPaへと低下したが、60日後には31 MPaまで強度が回復し、90日後には再び低下していた。これら試験片の60日後以降の強度上昇の要因としては、酢酸セルロース樹脂に含まれる酢酸や可塑剤が試験片表面から溶出し、硬化したためであると考えられる⁸⁻⁹⁾。一方、デンプンを20 wt%及び30 wt%添加した試験片は、30日間の埋設によりそれぞれ36 MPaから10 MPaまで低下していた。これらのことから、デンプンの添加は酢酸セルロースの分解を促進し、添加量が多いほどその強度を低下させることが窺えたが、添加量と引張強度、及び上述の重量変化率との間に明確な関係を見出すには至らなかった。

試験片表面から溶出し、硬化したためであると考えられる⁸⁻⁹⁾。一方、デンプンを20 wt%及び30 wt%添加した試験片は、30日間の埋設によりそれぞれ36 MPaから10 MPaまで低下していた。これらのことから、デンプンの添加は酢酸セルロースの分解を促進し、添加量が多いほどその強度を低下させることが窺えたが、添加量と引張強度、及び上述の重量変化率との間に明確な関係を見出すには至らなかった。

3.4 赤外線吸収分光分析(FT-IR)による生分解性の評価

土壤埋設前及び 30 日間の土壤埋設後の試験片の FT-IR 観測結果を図 4(a)~(d)に示す。1720 cm^{-1} 付近にカルボニル(CO)基由来の吸収ピークが見られ、30 日間の土壤埋設により、このピーク強度が減少していることが確認された。生分解性プラスチックの表面状態を FT-IR により観測し、特定の官能基に帰属されるピークの強度を比較することで、構造等の変化を確認する手法についての検討が進められている¹⁰⁾。ここで、1720 cm^{-1} 付近のカルボニル(CO)基由来の吸収ピークを、2920 cm^{-1} 付近のメチル基 (CH_3) 基由来の吸収ピークを用いて割った値を比較した結果を図 5

に示す。土壤埋設前及び 30 日間の土壤埋設後の吸収ピーク比を比較すると、それぞれの吸収ピーク比が小さくなっていることから、酢酸セルロース樹脂に含まれる酢酸由来の官能基が減少していることを示しており、土壤埋設によって樹脂の分子構造が変化しているものと考えられる。また、酢酸由来官能基の減少は、上述の試験片表面からの酢酸成分の溶出による硬化が、試験片の引張強度の上昇をもたらすとした考察と矛盾しない。

これらのことから、本研究における酢酸セルロース樹脂の生分解は、樹脂の構造変化に伴うものであることが示唆された。

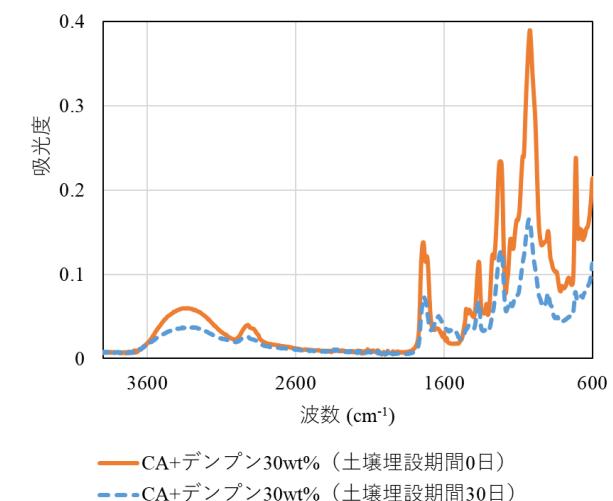
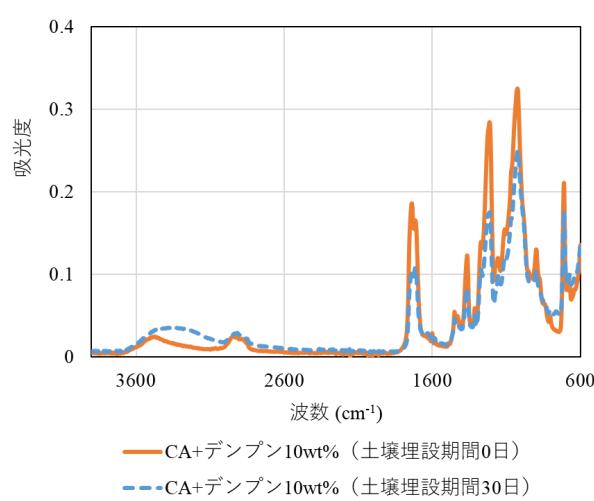
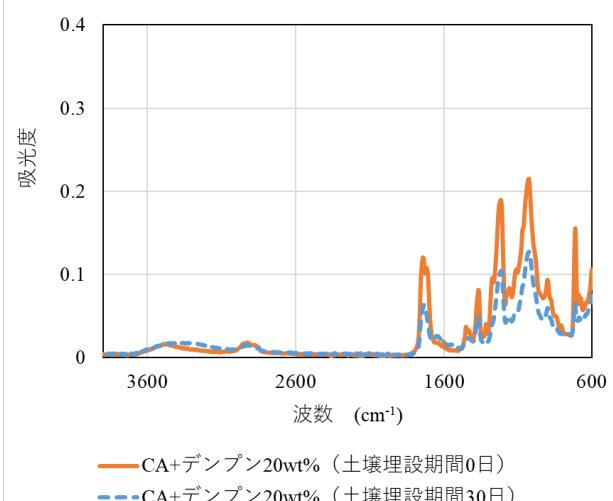
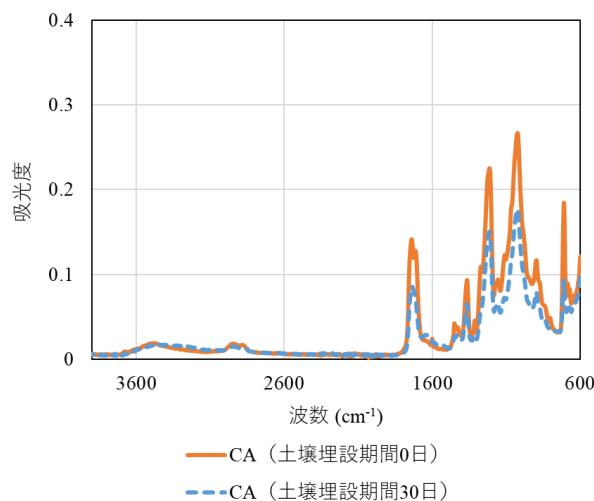


図 4 各試験片における FT-IR スペクトル測定結果

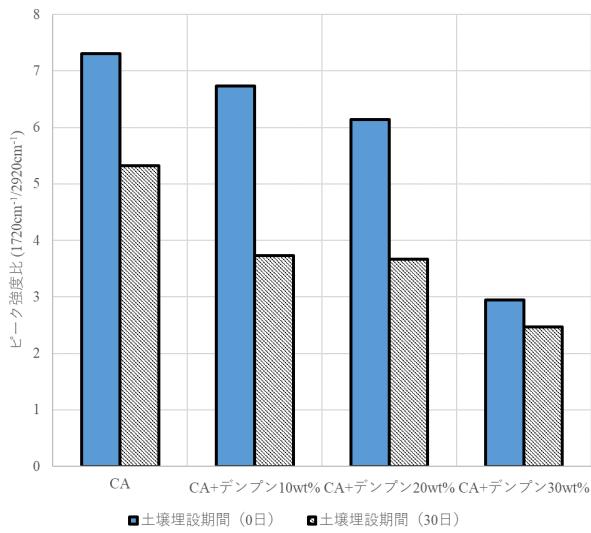


図 5 各試験片における FT-IR スペクトル強度比較

3.5 熱重量分析 (TGA) による生分解性の評価

30日間の土壤埋設後の試験片のTGA曲線を図6に示す。また図6から読み取った、試料重量が10%減少した時の温度(10%重量減少温度)の値を図7に示す。10%重量減少温度は、高分子材料の分子量との間に相関があり^{11,12)}、一部の高分子材料において、分解挙動の解析や分解の進行度合いについての指標として有効とされ、その活用が検討されている¹³⁾。各試験片において、土壤埋設30日後の10%重量減少温度はデンプンの添加量が多いほど大きく低下する傾向が見られた。このことから、土壤埋設によって酢酸セルロース樹脂の分子量低下が生じていると考えられ、これは上述の酢酸セルロース樹脂の生分解が、樹脂の構造変化に伴うものであるとした考察と矛盾しない。

また、分子量の低下とデンプンの添加量との間に強い相関がある可能性が示唆され、本研究における酢酸セルロース樹脂の生分解性の評価においては、TGAによる10%重量減少温度の把握が有効であることが示唆された。

4. 結論

本研究では、デンプンを添加した酢酸セルロース樹脂を土壤中に埋設した際、デンプンの添加量がその生分解性に与える影響について評価した。その結果、以下の知見が得られた。

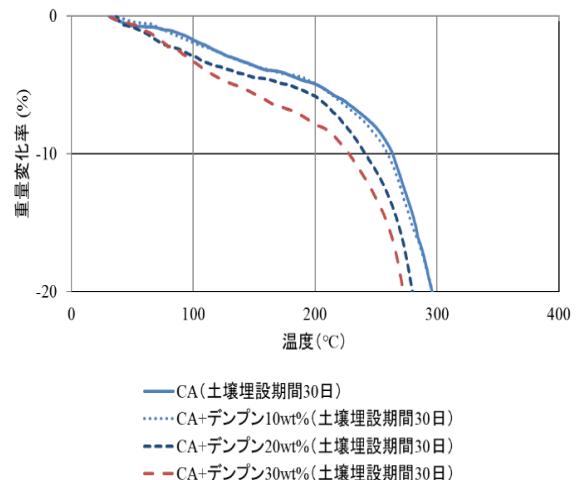


図 6 各試験片の熱重量分析結果

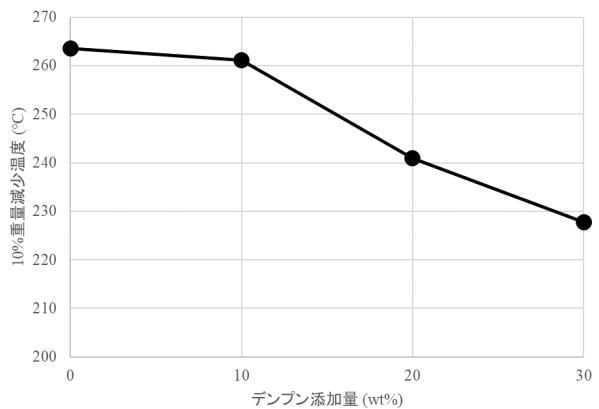


図 7 土壤埋設 30 日後の各試験片における 10% 重量減少温度

1. デンプンの添加は酢酸セルロースの分解を促進し、添加量が多いほどその強度を低下する傾向がみられたが、添加量と引張強度、及び重量変化率との間に明確な関係を見出すには至らなかった。
2. FT-IR測定により、酢酸セルロース樹脂の生分解は、樹脂の構造変化に伴うものであることが示唆された。
3. 酢酸セルロース樹脂の生分解性の評価においては、TGAによる10%重量減少温度の把握が有効であることが示唆された。

今後は、分子量への影響などの詳細な分析を通じて、分解促進メカニズムの解明を進めるとともに、使用中の物性保持と使用後の迅速な生分解との両立を目指す。

謝辞

本研究の実施にあたっては、鈴鹿工業高等専門学校南部智憲教授に、熱重量分析に関するご助言・ご協力をいただきました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 府川 伊三郎, : “マイクロプラスチック 海洋プラスチックごみとマイクロプラスチック（下）”. ARC リポート (RS-1020), p1-45 (2017)”.
- 2) 熊沢泰生, 伊藤 翔, 貝田昂大: “漁業資材のリサイクルと生分解性プラスチックへの代替化”. 水産工学, 59(1), p73-79 (2022)
- 3) 島本 周, 岡田 静, 中村敏和: “酢酸セルロースの特徴と新展開”. 紙パルプ技術協会誌, p58-64, 68(9), (2014)
- 4) 岩田忠久: “生分解性プラスチックの現状と展望”. マテリアルライフ学会誌, 32(2), p25-31 (2020)
- 5) W. Chrishanthi FERNANDO, Kousuke SUYAMA, Kazuhito ITOH, Hideyuki TANAKA and Hiroki YAMAMOTO: “Biodegradability of Acylated Starch-Plastic in Four Type of Soil”, Environ. Sci. 15(2), p.95-102 (2002)
- 6) 岡野 優, 水野 渡, 川野 優希: “生分解性プラスチックの添加材の改質と分解性の制御”. 富山県産業技術研究開発センター研究報告, 35, p9-10 (2021)
- 7) 大澤 敏, 附木貴行, 小川俊夫, 浦井武資 : “ポリ乳酸/澱粉ブレンド射出成形物の土壤中における生分解挙動”. マテリアルライフ学会誌, 12(4), p199-205 (2000)
- 8) 宗綱洋人, 小島洋治, 倉本恵治, 谷口勝得, 岩本有司 : “海洋資材（かきパイプ）への生分解性プラスチック活用技術の開発”. 広島県立総合技術研究所西部工業技術センター研究報告, 65, p12-14 (2022)
- 9) 宗綱洋人, 小島洋治, 下原伊智朗, 倉本恵治, 谷口勝得, 岩本有司 : “海洋分解性かき養殖用パイプ材料の開発（第2報）”. 広島県立総合技術研究所西部工業技術センター研究報告, 67, p12-16 (2024)
- 10) 小林龍太郎, 田淵 光, 白井 廉, 岡本一真 : “生分解性プラスチックの海水中での分解性”. 香川県環境保健研究センター報告, 23, p72-77 (2024)
- 11) 大武義人 : “事故原因究明に便利な分析手法, 高分子材料の原因究明と PL 法”. 東京アグネ技術センター, p135-156 (1999)
- 12) 仲山和海 : “ゴム・プラスチック材料の劣化解析法”. 日本画像学会誌, 53(1), p42-50 (2017)
- 13) 斎藤憲洋, 柏木章吾 : “熱分析によるポリ乳酸の劣化解析手法の検討”. 長野県工業技術総合センター研究報告, 16, pM1-M5 (2021)

（本研究は、法人県民税の超過課税を財源としております。）