

生分解性プラスチックの評価技術に関する研究

Estimation Techniques of Biodegradable Polymers

野村賀寿雄^{*1)}、三橋正典^{*1)}、西村敬一^{*1)}

Kazuo NOMURA, Masanori MITSUHASHI, and Keiichi NISHIMURA

生分解性プラスチック材料を実製品に適用するため、各種試験片の耐湿性試験、耐水性試験後の外観観察、引張試験、硬さ試験、吸水率試験およびブロッキング温度の測定を行い、検討を加えた。生分解性プラスチックの中には外観の変化と引張強さ、硬さの低下・破断伸びの上昇を生じ、湿度、水等に影響するものがあることが認められた。また、生分解性プラスチックの成形加工性を左右する流動特性を、キャラピラリーレオメータ法およびパーフローテスト法を用いて検討した。その結果、生分解性プラスチックには高密度ポリエチレンとほぼ同程度の流動性を持つものがあるが、高密度ポリエチレンよりも流動性に劣っているものもあった。

1. 緒言

自然環境の中で分解する分解性プラスチックのうち、土壌や水中の細菌類により分解する生分解性プラスチックが注目されている。この生分解性プラスチックは、その製造過程から微生物産生系、化学合成系および天然物利用系に大別され、約十数種類が商品化されつつある^{1)~3)}。

現在、工技連物質工学連合部会高分子分科会の共同試験で「生分解性プラスチックのフィールドテスト」を平成11年5月から実施（全国公設試験研究機関56機関が参加）し、各種物性試験を行っている。しかし、生分解性プラスチックは5年ないし10年で分解すればよいのであって、実製品への適用化を考慮すれば、各種製品が湿度、水等の環境に及ぼす影響を検討することが重要であり、これらの実用性テストの実施が要求される。生分解性プラスチックの各種材料の生分解性については多くの文献があるが、この実用性テストに関するデータは皆無であるのが現状である。本研究では生分解性プラスチックの湿度、水等への影響につ

いて検討した。また、これらの生分解性プラスチックはオレフィン系樹脂に相当するといわれており、物性面に関するデータについては蓄積されているが、その成形加工性のデータについてはほとんど見受けられない。そこで本研究では、さらに生分解性プラスチックの成形加工性を左右する流動特性について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

表1に示したように、生分解性プラスチックには、7種類の市販品および工技院物質工学工業技術研究所で開発中の材料（ポリブチレンサクシネート）を用いた。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。

本研究で用いた生分解性プラスチックは、いずれも射出グレード品である。また、表1に示した試料のうち、マタービー、デグラ・ノボンおよびクリーンスターチは、天然物を利用した生分解性プラスチック（天然物利用系）であり、ラクティ、ピオノーレ、セルグリーン、ユーペックおよび

Table 1 The kind of samples

| Polymer | Grade | Maker | Abbreviation |
|---------------------------|--------------|--|--------------|
| Mater-Bi | ZF03U/A | NIPPON SYNTHETIC CHEMCAL | MT |
| LACTY | 9020 | SHIMADU CORPRATION | LT |
| BIONOLLE | # 1010 | SHOWA HIGHPOLYMER | BN |
| SELGREEN | PHB02-IJ-K01 | DAICEL CHEMCAL INDUSTRIES | SG |
| IUPEC | 330 | MITSUBISHI GAS CHEMICAL | IP |
| DEGRA-NOVON | 1AD3013 | NOVON JAPAN | NV |
| Polybutyene succinate | — | National Institute of Materials and Chemical Reserch | PBS |
| CLEAN STARCH | CS-550 | CLEAN EARTH | CS |
| High density polyethylene | HJ490 | MITSUBISHI CHEMICAL | HDPE |

* 1) 高分子技術チーム

ポリブチレンサクシネートは、化学合成した生分解性プラスチック（化学合成系）である。なお、デグラ・ノボンについては通常では成形できない材料であるため、ポリプロピレン（三菱化学（株）製 MA03）と配合（デグラ・ノボン：ポリプロピレン = 1 : 3）し実験に用いた。

2.2 射出成形

これらの試料を射出成形機（日精樹脂工業（株）製 FS120S18ASE型）を用いて物性試験片（引張試験片、曲げ試験片）を成形した。これらの試料の射出成形条件（シリンダ温度および金型温度）を表2に示す。

2.3 実用性テスト

Table 2 Injection molding condition

| Polymer | Cylinder temperature (°C) | Molding temperature (°C) |
|---------|---------------------------|--------------------------|
| MT | 130 | 25 |
| LT | 220 | 20 |
| BN | 170 | 20 |
| SG | 140 | 30 |
| IP | 190 | 25 |
| NV | 210 | 25 |
| PBS | 170 | 30 |
| CS | 160 | 20 |
| HDPE | 210 | 30 |

2.3.1 耐湿性試験

生分解性プラスチックの引張試験片を試験条件が40 - 90%RHの恒温恒湿槽（㈱タバイエスペック製 PG-1GM型）に保持し、定期的に取り出した。取り出し時期を1、2、3、6、13、15、20、30、60、90日後とし、各回毎に試験片の形状変化や変色等について観察するとともに、試験片のべつきの有無等を調べ、引張試験および硬さ試験を行った。引張試験は、JIS K 7127に準じ、サンプリングした時点で24時間以内に寸法（幅、厚さ）測定を行い、引張試験機（㈱インストロン・ジャパン製 インストロン 5565型）を用いて引張強さおよび破断伸びを測定した。(1)式により平均引張強さ保持率を求め、同様にして平均破断伸び保持率を求めた。

$$\text{引張強さ保持率 (\%)} = \frac{S_2}{S_1} \times 100 \quad \dots(1)$$

S_1 : 実用性テスト前の試験片の引張強さ (MPa)

S_2 : 実用性テスト後の試験片の引張強さ (MPa)

また、JIS K 7215に準じ、デュロメータ硬度計（Twick製 shore D型）を用いて硬さ試験を行い、平均硬さ保持率を求めた。耐湿性試験前の試験片についても同様な引張

試験および硬さ試験を行った。

2.3.2 耐水性試験

水を満たしたビーカー内に引張試験片を入れ、約40の耐水槽に保持し、定期的に取り出した。取り出し時期を1、2、3、6、13、15、20、30、60、90日後とし、各回毎に試験片の形状変化や変色等について観察するとともに、試験片のべつきの有無等を調べ、引張試験および硬さ試験を行った。なお試験方法については耐湿性試験と同様である。

2.3.3 吸水率試験

JIS K 7209に準じ、曲げ試験片を重量測定 (M_1) した後、23の水を満たしたビーカー内に入れ、24時間後、重量測定 (M_2) を行い、試験前後の重量変化から(2)式により吸水率を求めた。

$$\text{吸水率 (\%)} = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \times 100 \quad \dots(2)$$

2.3.4 ブロッキング温度の測定

引張試験片の幅方向で樹脂片（20mm × 20mm × 3mm）を2枚切り出し、2枚を重ねて250gの重りをかけ、乾燥器内に50で30分間放置し、樹脂片の融着の有無を観察した。融着していなければ、10間隔で温度を上げて同様の試験を行い、樹脂片が融着する最低温度を見出し、これをブロッキング温度とした⁴⁾。

2.4 流動特性の測定

表1に示した生分解性プラスチックについて、キャピラリーレオメータ法およびパーフローテスト法を用いて、生分解性プラスチックの流動特性を評価した⁵⁾。キャピラリーレオメータ法にはキャピラリーレオメータ（㈱東洋精機製 キャピログラフ1B型）を用い、JIS K 7199に準じ、見かけのせん断速度、見かけのせん断応力および見かけの熔融粘度を求めた。また、パーフローテスト法には射出成形機（日精樹脂工業㈱製 PS40E5ASE型）とパーフロー金型（流路厚さ2mm）とを用い、シリンダ温度および射出圧力を変化させることにより成形品の金型内流動長（パーフロー長）を測定した。

3. 結果および考察

3.1 実用性テスト

3.1.1 耐湿性試験

① 外観観察

耐湿性試験後の各試験片の形状変化や変色について外観観察したところ、マタービーは試験開始後、試験片の表面が1日目まで白色に若干変色し、若干ヌルヌルした感触を生じていた。2日目以降はヌルヌルした感触がさらに増していた。また、恒湿状態において試験片は湿っており、90日まで同様の現象が続いた。しかし、他の試料については、

恒湿状態でも試験片は乾燥しており、ほとんど異状を認めることはできなかった。

b 引張試験

各種試験片の試験前の引張強さおよび破断伸びを表3に示す。引張強さについてはラクティが最も大きく、マタービーが最も小さいが、その他の試料の引張強さは、高密度ポリエチレンとほぼ同様の値であることがわかる。耐湿性試験後の各試験片の平均引張強さ保持率を図1に示す。マタービーについては、6日まで引張強さが低下し、それ以降若干の上昇を示している。また、ラクティについては15日目で引張強さが低下し、それ以降はほとんど変化していない。また、その他の試験片の引張強さについてはほとんど変化が認められない。平均破断伸び保持率の結果を図2に示す。マタービーについては、2日以降で平均破断伸び

Table 3 Tensile strength and elongation

| Polymer | Tensile strength (MPa) | elongation (%) |
|---------|------------------------|----------------|
| MT | 9.7 | 36.7 |
| LT | 64.3 | 4 |
| BN | 31.7 | 22 |
| SG | 26.0 | 25.3 |
| IP | 26.5 | 23.3 |
| NV | 26.2 | 25.3 |
| PBS | 34.5 | 8 |
| CS | 15.6 | 8.7 |
| HDPE | 23.7 | 147 |

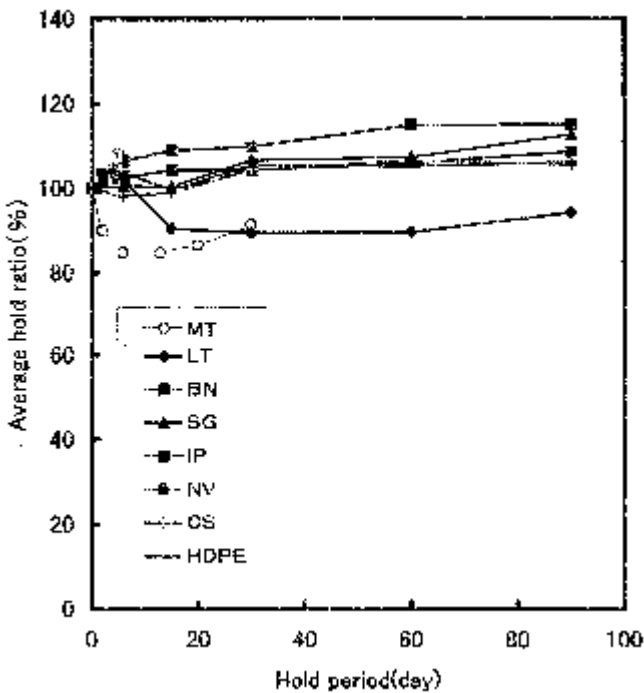


Fig.1 Average hold ratio of tensile strength about humidity resistance

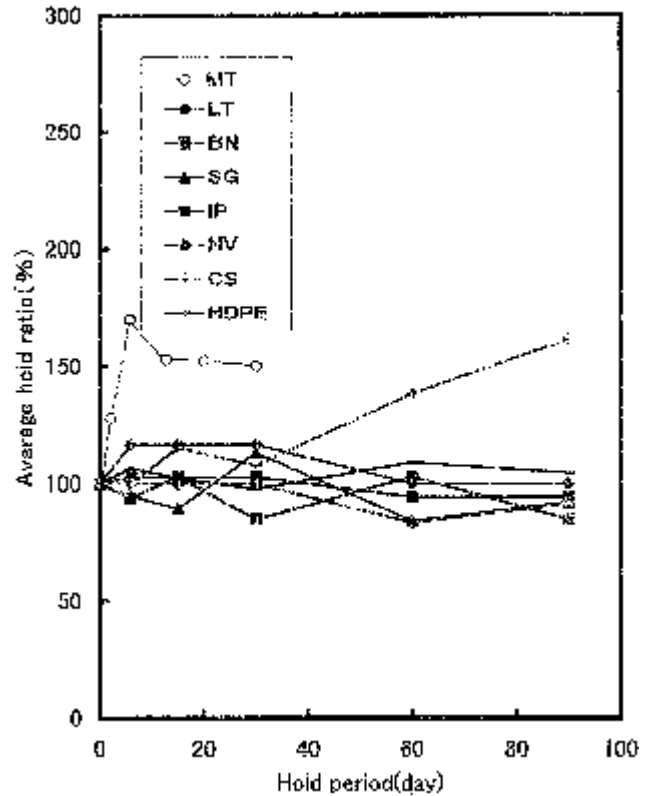


Fig.2 Average hold ratio of elongation about humidity resistance

保持率が上昇し、それ以後も大きくなる傾向にあることがわかる。これは、マタービー自身が柔らかくなったためであると考えられる。また、クリーンスターチについては30日以降で平均破断伸び保持率が上昇する傾向にあるが、その他の試験片についてはほとんど変化が認められない。

c 硬さ試験

各種試験片の試験前の硬さを表4に示す。硬さは、ラクティが最も大きく、マタービーが最も小さいが、その他の試料の硬さは高密度ポリエチレンとほぼ同様の値を示している。耐湿性試験後の各種試験片の平均硬さ保持率を図3に示す。マタービーについては2日以降で平均硬さ保持率が低下し、その後30日までほぼ一定した値で推移してい

Table 4 Hardness of samples

| Polymer | Hardness (HDD) |
|---------|----------------|
| MT | 48 |
| LT | 84 |
| BN | 66 |
| SG | 62 |
| IP | 64 |
| NV | 67 |
| PBS | 74 |
| CS | 67 |
| HDPE | 65 |

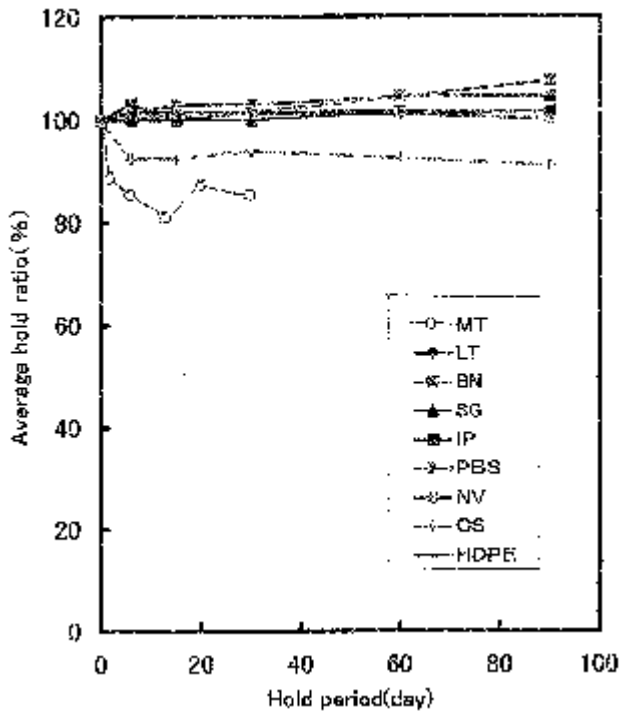


Fig.3 Average hold ratio of hardness about humidity resistance

る。このことはマタービー自体が柔らかくなったことによる破断伸びの上昇と対応している。一方、ポリブチレンサクシネートについては平均硬さ保持率が若干増加する傾向にあった。クリーンスターチについては6日以降から平均硬さ保持率は低下してそれ以後もわずかつ低下し、破断伸びの上昇と対応している。また、その他の試験片については平均硬さ保持率にほとんど変化が認められない。

3.1.2 耐水性試験

① 外観観察

耐水性試験後の各種試験片の形状変化や変色について外観観察したところ、マタービーについては試験開始後、試験片の表面が1日目で白色に変色し、若干ヌルヌルした感触を生じた。2日目以降は白色が増し、蒸留水が白く濁りだし、30日目では試験片が完全に白変し、水もかなり白色化した。これらのことから、でんぷんを原料とするマタービーについては耐水性が乏しいと考えられる。しかし、それ以外の試料については耐水試験後の水は透明であり、試験片にはほとんど異状が認められなかった。これらの傾向は、耐湿性試験とほぼ同様であった。

② 引張試験

耐水性試験後の各種試験片の平均引張強さ保持率を図4に示す。マタービーの平均引張強さ保持率は6日目まで低下し、それ以降若干の上昇を示している。また、ラクティの平均引張強さ保持率は15日目まで低下し、それ以降はほとんど変化していない。その他の試験片の平均引張強さ保持率についてはほとんど変化が認められない。一方、平均破断伸び保持率を図5に示す。マタービーについては2日目

以降で破断伸びが上昇し、それ以後も大きくなる傾向にある。これは、マタービー自体が柔らかくなったためであると考えられる。また、クリーンスターチの平均破断伸び保

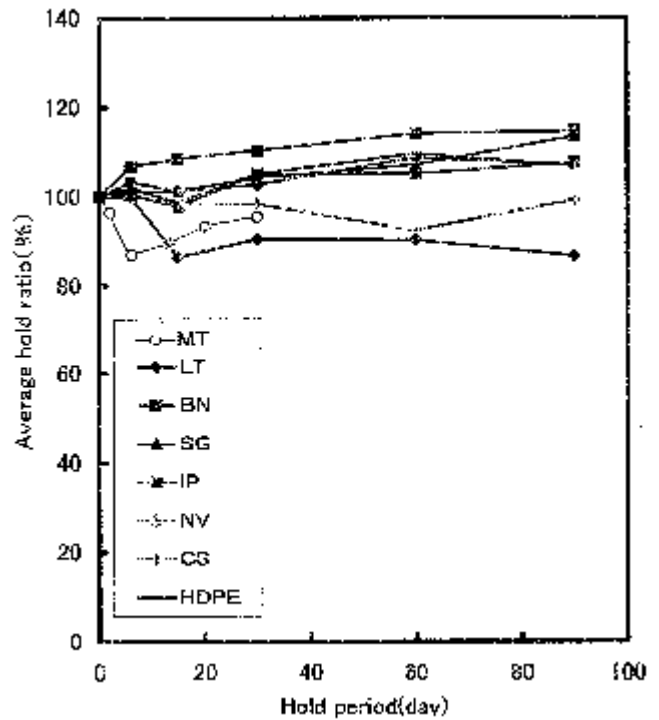


Fig.4 Average hold ratio of tensile strength about water resistance

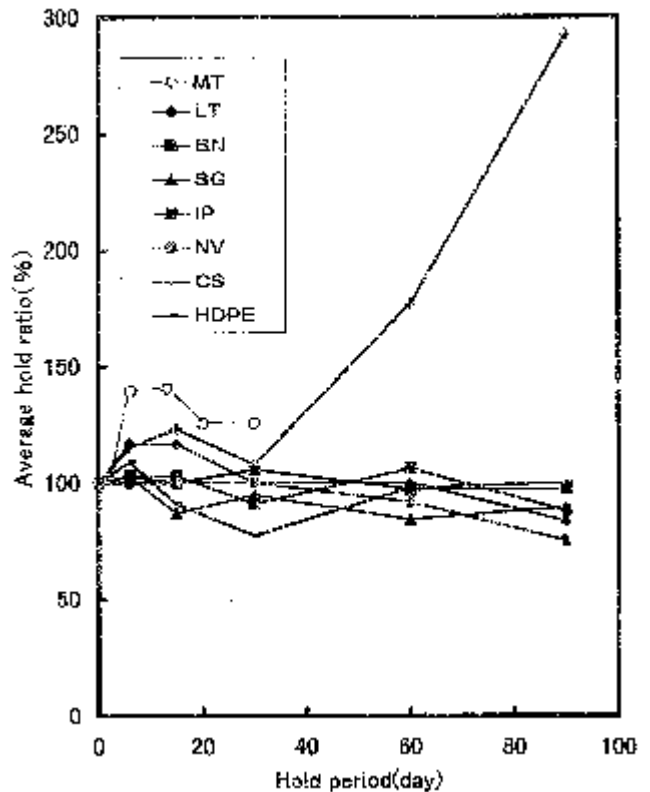


Fig.5 Average hold ratio of elongation about water resistance

持率は30日目以降で非常に大きくなっているが、その他の試験片の平均破断伸び保持率についてはほとんど変化が認められない。これらの傾向は、耐湿性試験とほぼ同様であった。

㉔ 硬さ試験

耐水性試験後の各種試験片の平均硬さ保持率を図6に示す。マタービーの平均硬さ保持率は2日目以降で低下し、それが30日目まで続き、破断伸びが上昇したことで良く対応している。ポリブチレンサクシネートの平均硬さ保持率は時

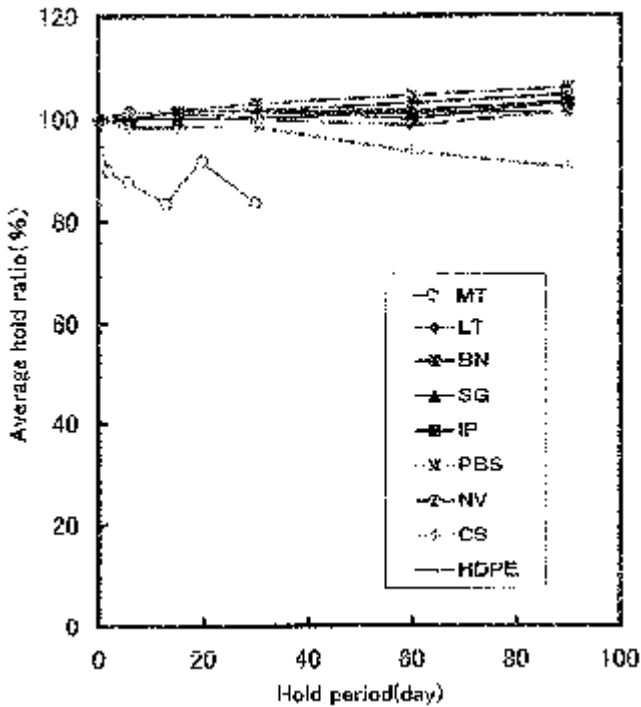


Fig.6 Average hold ratio of hardness about water resistance

間とともに若干増加する傾向にあることがわかる。クリーンスターチの平均硬さ保持率は6日目以降から低下して、破断伸びが上昇したことで良く対応している。また、その他の試験片の平均硬さ保持率についてはほとんど変化が認められない。これらの傾向は、耐湿性試験とほぼ同様であった。

Table 5 water absorption ratio of samples

| Polymer | Water absorption ratio (%) |
|---------|----------------------------|
| MT | 5.41 |
| LT | 0.17 |
| BN | 0.29 |
| SG | 0.27 |
| IP | 0.36 |
| NV | 0.11 |
| PBS | 0.33 |
| CS | 0.59 |
| HDPE | <0.01 |

3.1.3 吸水率試験

各種試験片の吸水率を表5に示す。高密度ポリエチレンの吸水率は非常に小さい値を示すが、生分解性プラスチックの吸水率は、約0.1~0.6%の値を示している。中でもクリーンスターチの吸水率は0.6%と比較的大きいことがわかる。マタービーの吸水率は、他の生分解性プラスチックの吸水率よりもはるかに大きい。そこで、マタービーにつ

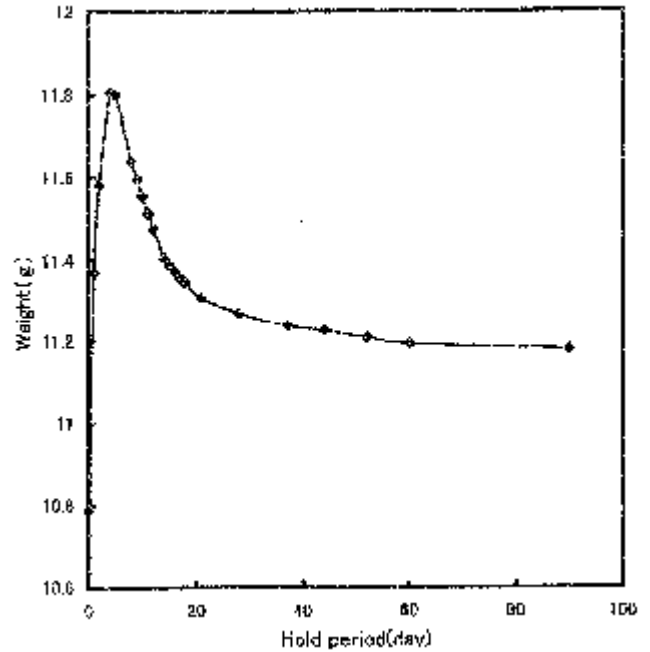


Fig.7 Influence of weight of MT by water absorption

いて、24時間以降もさらに試験片の重量変化を測定した。その結果を図7に示す。4日目で最高の9.5%を示し、それ以降は徐々に重量は減少する傾向にあり、60日目以降でほぼ重量の変化が認められなかった。これは、マタービーがでんぷんと変性ポリビニルアルコールのポリマーアロイであることを考慮すると、成分であるポリビニルアルコールが水に溶出したためであると考えられる。

3.1.4 ブロッキング温度の測定

各種樹脂片のブロッキング温度を表6に示す。マタービー、ラクティのブロッキング温度は100以下、ピオノーレ、

Table 6 Blocking temperature of samples

| Polymer | Blocking temperature () |
|---------|--------------------------|
| MT | 70 |
| LT | 80 |
| BN | 135 |
| SG | 135 |
| IP | 115 |
| NV | 175 |
| PBS | 115 |
| CS | 175 |
| HDPE | 140 |

セルグリーン、ユーベックおよびポリブチレンサクシネートのブロック温度は115~135 および、デグラ・ノボン、クリーンスターチのブロック温度は175 であった。なお、高密度ポリエチレンは140 であるが、使用した生分解性プラスチックのブロック温度はピカット軟化点に類似している。したがって、生分解性プラスチックの実用的な耐熱性の評価にブロック温度を用いることができ、同温度は射出成形における成形温度に類似しているものと考えられる。

3.2 流動特性の測定

3.2.1 キャピラリーレオメータ法による流動特性

キャピラリーレオメータ法により求めた各試料のせん断速度と熔融粘度との関係を、図8~16に示す。いずれの試料についてもせん断速度が増加するとともに熔融粘度は減少し、せん断速度依存性を示していることがわかる。また、熔融粘度は温度上昇とともに減少している。生分解性プラスチックは、高密度ポリエチレンよりも熔融粘度が高くな

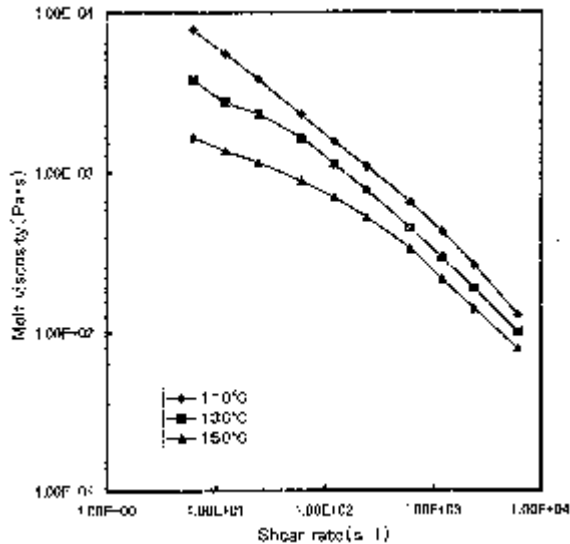


Fig.8 Relation between shear rate and melt viscosity of MT

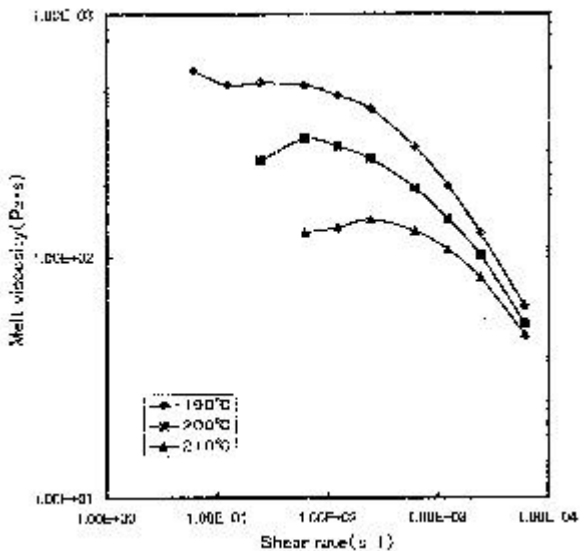


Fig.9 Relation between shear rate and melt viscosity of LT

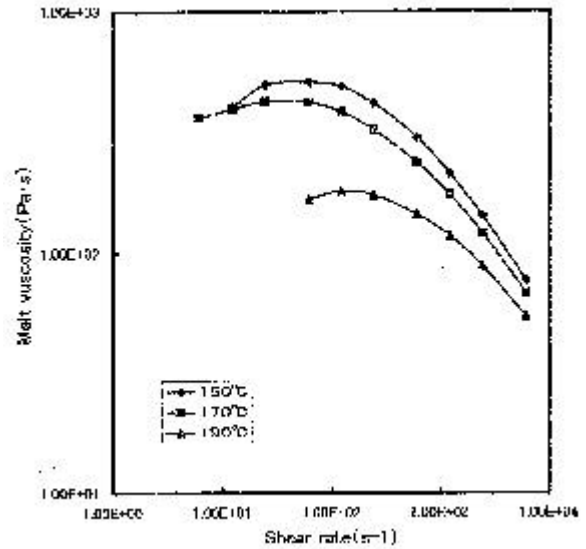


Fig.10 Relation between shear rate and melt viscosity of BN

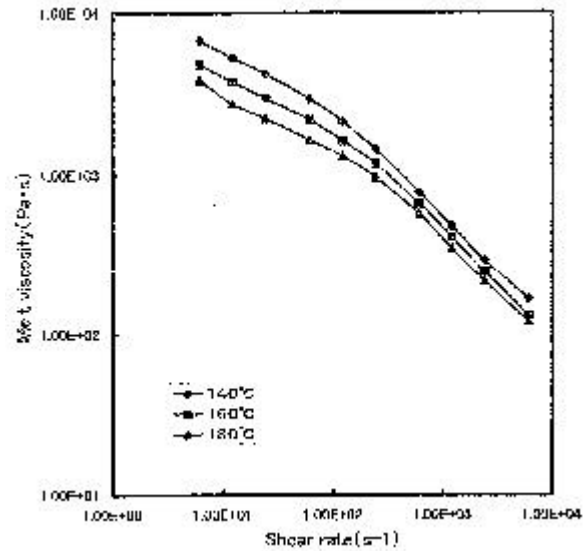


Fig.11 Relation between shear rate and melt viscosity of SG

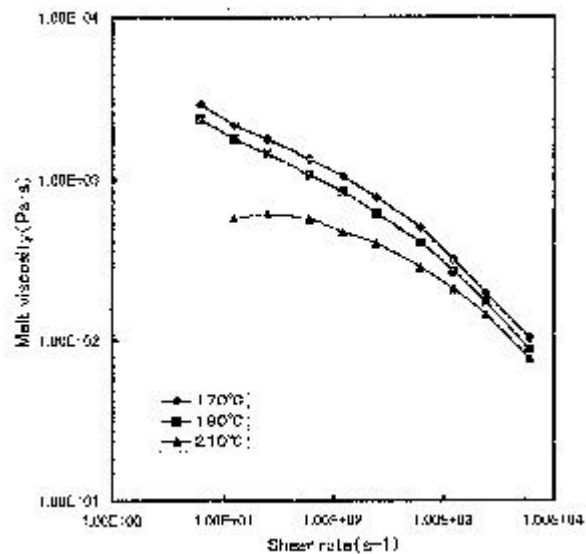


Fig.12 Relation between shear rate and melt viscosity of IP

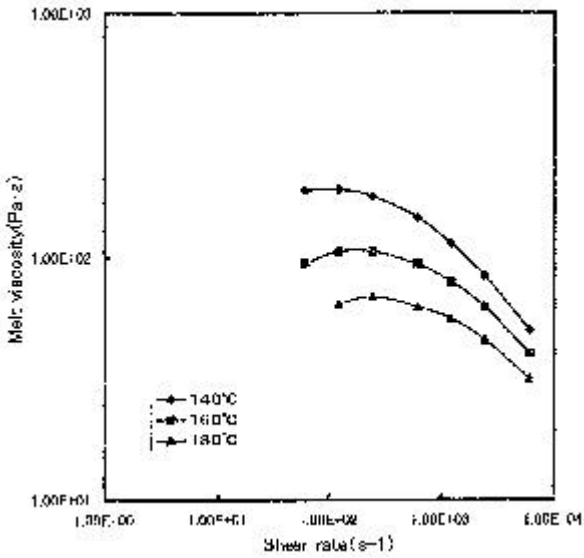


Fig.13 Relation between shear rate and melt viscosity of PBS

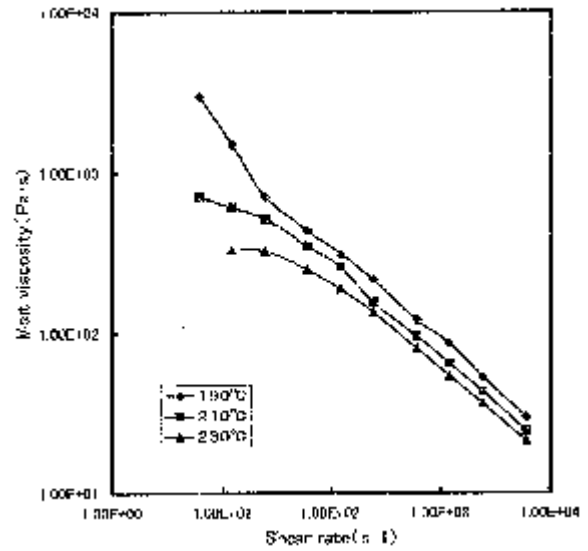


Fig.14 Relation between shear rate and melt viscosity of NV

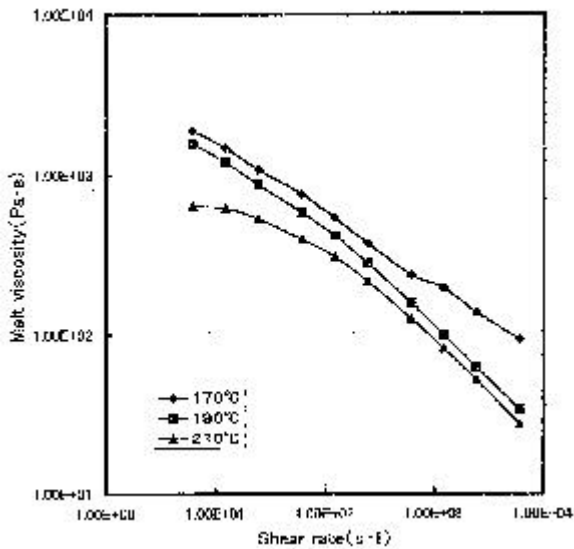


Fig.15 Relation between shear rate and melt viscosity of CS

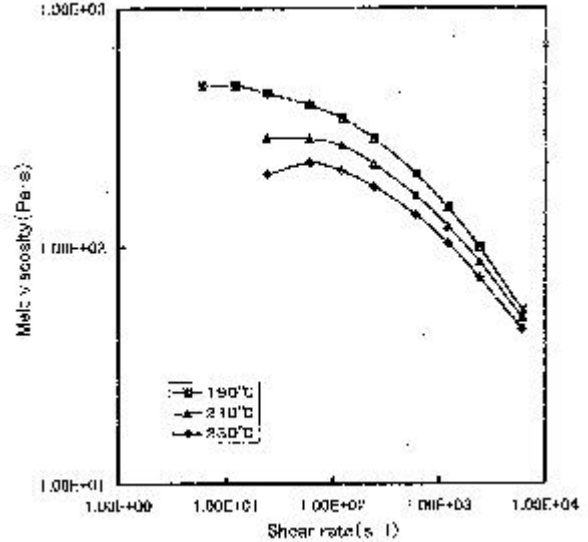


Fig.16 Relation between shear rate and melt viscosity of HDPE

るものが多いことから、流動性に劣っているものと考えられる。また、高密度ポリエチレンは約 10^2 s^{-1} 以下のせん断速度領域でニュートン粘性を示し、ラクティ、ピオノーレおよびポリブチレンサクシネートとよく似た挙動を示している。しかしながら、マタービー、セルグリーン、ユーベック、デグラ・ノボンおよびクリーンスターチは、低いせん断速度領域まで非ニュートン粘性を示し、通常の高分子材料である高密度ポリエチレンと異なった流動挙動を示すことが認められた。

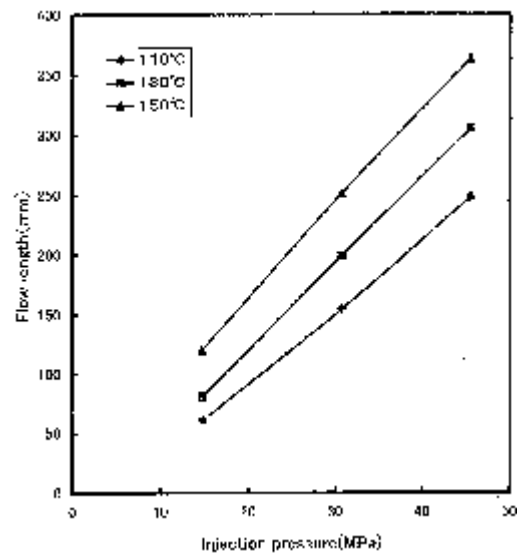


Fig.17 Relation between injection pressure and flow length of MT

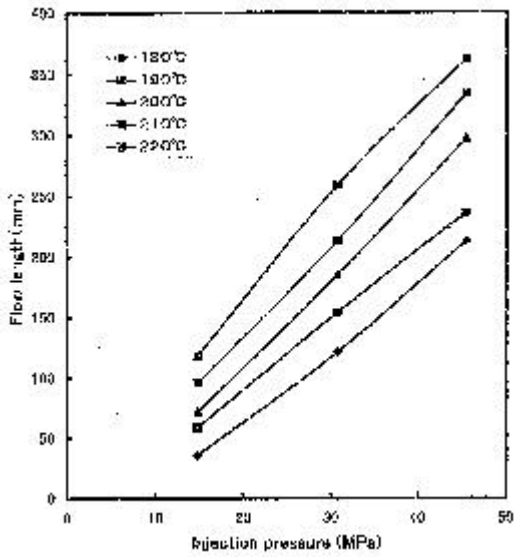


Fig.18 Relation between injection pressure and flow length of LT

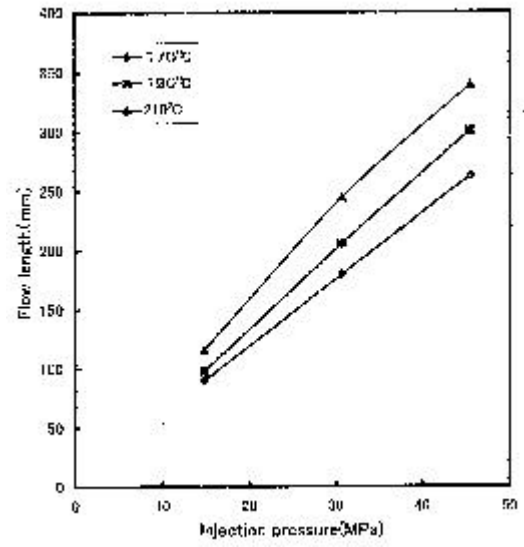


Fig.21 Relation between injection pressure and flow length of IP

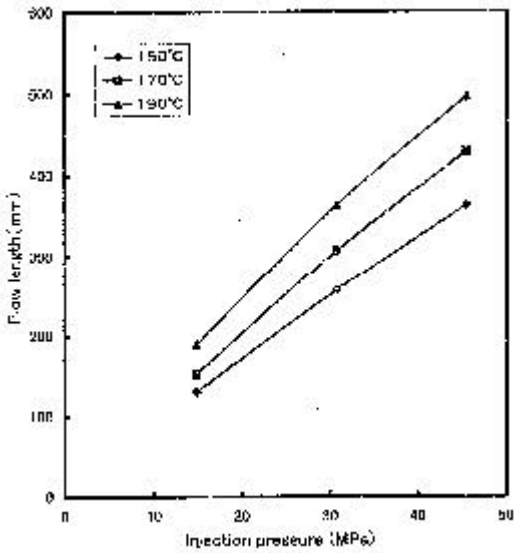


Fig.19 Relation between injection pressure and flow length of BN

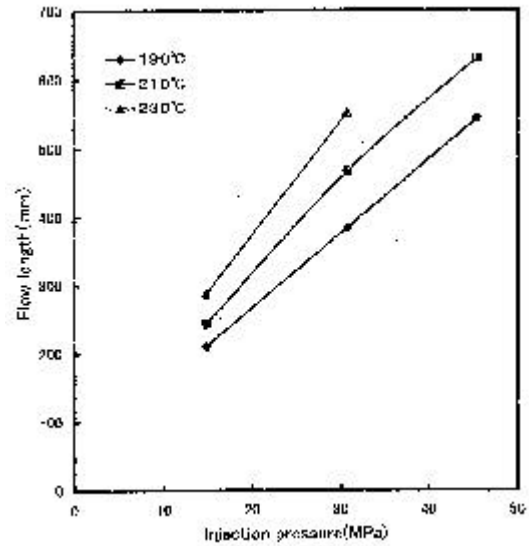


Fig.22 Relation between injection pressure and flow length of NV

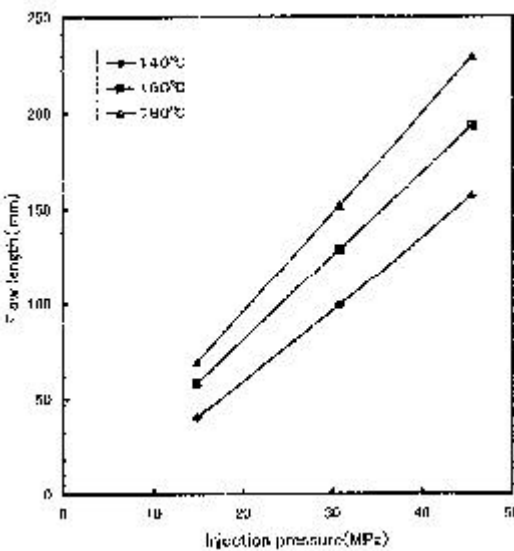


Fig.20 Relation between injection pressure and flow length of SG

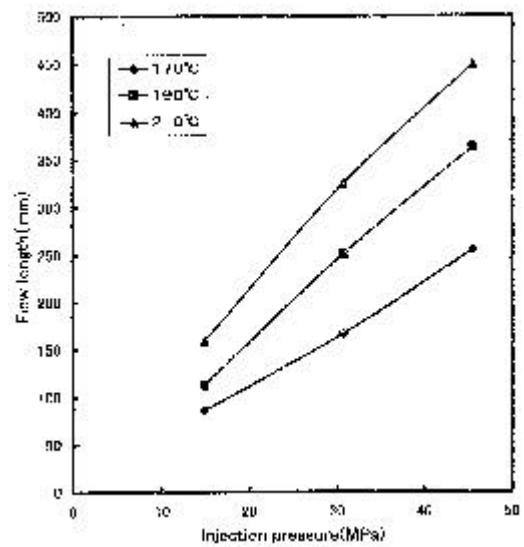


Fig.23 Relation between injection pressure and flow length of CS

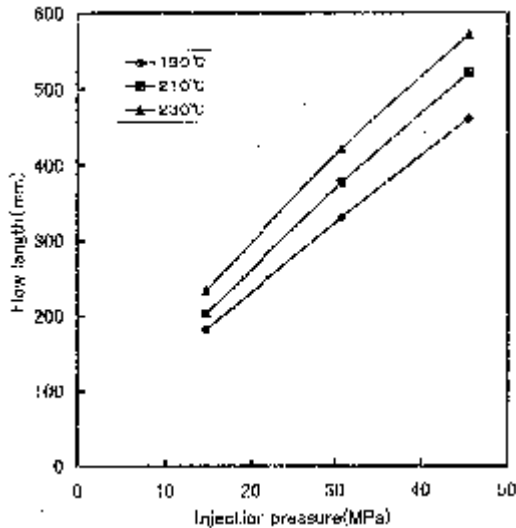


Fig.24 Relation between injection pressure and flow length of HDPE

3.2.2 パーフローテスト法による流動特性

射出成形時の金型内流動性について検討した結果を、図17～24に示す。いずれの試料についても射出圧力が大きくなり、かつシリンダ温度が高くなるほどパーフロー長が大きくなっており、射出圧力とパーフロー長との間には、ほぼ直線関係が認められる。また、生分解性プラスチックは高密度ポリエチレンよりもパーフロー長が小さくなるものが多く、中でもセルグリーン、ユーベックはかなり流動性に劣っているものと考えられる。しかし、ピオノーレ、デグラ・ノボンおよびクリーンスターチは、高密度ポリエチレンとほぼ同程度の流動性を持ち、マタービー、ラクティよりも流動性に優れていることが分かる。ラクティについては成形温度領域が狭く、成形困難であった。したがって、流動性に劣っている生分解性プラスチックについては、実際の成形に際して金型設計に十分考慮する必要があるものと考えられる。これらの結果は、キャラピラリーレオメータ法による流動特性の結果とほぼ類似しているものと考えられる。

4. 結 言

生分解性プラスチックの耐湿性試験、耐水性試験後の外観観察、引張試験、硬さ試験、吸水率試験およびブロッキング温度の測定を行った結果、生分解性プラスチックの中には湿度、水等に影響するものがあることが認められた。実用製品として開発する上で、生分解性プラスチックの選択、使用時における性能安定性等に関するデータベースを作成することができた。また、キャラピラリーレオメータ法およびパーフローテスト法により生分解性プラスチックの流動特性を測定した。その結果、生分解性プラスチックには高密度ポリエチレンとほぼ同程度の流動性を持つものがあるが、高密度ポリエチレンよりも流動性に劣っている

ことが明らかになった。

なお、本研究を遂行するにあたり、生分解性プラスチックの合成にご指導をいただいた工技院物質工学工業技術研究所有機材料部の増田隆志氏に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 野長瀬三樹, 工業材料, 46(1) 18 (1998)
- 2) 澤田秀雄, プラスチックス, 49(2) 32 (1998)
- 3) 福田和彦, プラスチックエージ, 45(2) 84 (1999)
- 4) 「セルグリーン」, ダイセル化学工業株式会社セルグリーン事業開発室資料
- 5) 野村賀寿雄, 吉岡浩二, 西村敬一; 奈良県工業技術センター研究報告, No.19, 11 (1993)