

生分解性バイオプラスチックの耐久性に関する研究

山田岳大*¹ 熊谷知哉*² 坂本大輔*² 小宮直己*¹ 田中拓也*³ 都知木邦裕*¹

Durability of Biodegradable Plastics

YAMADA Takehiro*¹, KUMAGAI Tomoya*², SAKAMOTO Daisuke*², KOMIYA Naoki*¹,
TANAKA Takuya*³, TOCHIKI Kunihiro*¹

抄録

脱炭素社会実現や海洋プラスチックのゴミ問題解決の要望から、海洋中においても分解し、生体適応性も高いポリヒドロキシブチレートとヒドロキシヘキサネートの共重合体（P3HB-co-3HHx）の製品化が望まれている。このため、生分解性材料の高付加価値化や製品化に当たって必要な耐久性に注目して調査した。本報告では、屋外曝露試験による耐候性と工業用に用いられる高濃度オゾンに対する耐性を評価した。耐候性評価では6ヵ月で変色が生じたものの、表面状態や化学構造の極端な変化は見られなかった。高濃度オゾンガス耐性評価では重量や硬度、表面状態に対して極端な変化は見られなかった。一方、親水性が時間の経過とともに変化した。

キーワード：バイオプラスチック，生分解性，ポリヒドロキシアルカン酸，オゾン，耐候性

1 はじめに

近年、二酸化炭素排出量の増加に伴う温暖化や海洋中に流出するマイクロプラスチックの問題から、カーボンニュートラル性を有するバイオプラスチックの利活用が求められている^{1,2)}。中でもマイクロプラスチック問題の解決の一つとして期待される生分解性バイオプラスチックが注目されている。この材料は、従来の石油由来の材料と比較して流通もまだ少ないため価格が高く、成形性も悪い。また、高機能な石油由来の樹脂と比較して特筆すべき物性が見つかっていないことから、工業製品に適用するにはこうした解決すべき課題がある。近年では、これらに対して、新たな機能性を有する材料の量産体制の構築、材料改質による成形性向上の取組が行われている。今後、生分解

*¹ 機械技術担当*² 化学技術担当*³ 現 企画担当

性バイオプラスチックは環境意識の高まりからさらなる利用促進が期待されている。しかし、環境とビジネスを両立させた循環経済型の製品として生分解性バイオプラスチックが工業製品に適用される事例はそれほど多くない。特に生分解性は従来のプラスチックにはない機能であるがゆえに、製品化に向けた設計や品質保証、環境に流出したときの対応が従来のプラスチックの製品化に増して困難であるといった問題もある。

このような生分解性を有するバイオプラスチックを自然環境並びに循環経済に適合した製品とするに当たり、必要な要素の一つとして、バイオプラスチックの耐久性と分解性、分解に伴う環境安全性の科学的根拠に基づく理解が挙げられる。またこれらが理解できれば分解性と耐久性を制御できる要因が見いだせる可能性もあり、材料の特徴を活かした製品化につながる。

生分解性を有するバイオプラスチックの中で、

自然環境や海洋中で迅速に分解するポリヒドロキシブチレート (P3HB) にヒドロキシヘキサネート (3HHx) を共重合させた高分子材料 (P3HB-co-3HHx) の開発が進んでいる³⁾。この材料は微生物の体内で蓄積される高分子材料で、微生物の遺伝子の違いで蓄積された高分子材料における3HHxの割合が変わる。このP3HB-co-3HHxは生産性も比較的良好で、環境性能に加えて生体適応性も高く、射出成形や押出成形等による量産加工も可能であるため、今後の利用が注目されている。埼玉県産業技術総合センター (SAITEC) においても企業等と共同で、3HHxの割合が高いP3HB-co-3HHxの材料開発に携わってきた。3HHxの割合を高めることによって、硬度を柔軟方向に制御できエラストマーに近い特性を有する材料も得られる。

このP3HB-co-3HHxを対象に、SAITECと埼玉県環境科学国際センター (CESS) が共同で研究を実施し、詳細が不明な分解性や工業的に優れた耐久性を明らかにする取り組みを進めた。耐久性をSAITECが、分解性についてはCESSが評価した。

本報告では、耐久性について報告する。製品として屋外で利用する際には耐候性の詳細が求められる。耐候性が明らかになることで適用製品への参考となり、製品化のための有益な情報となりうる。

また、工業的に優れた耐久性としてオゾン耐性を挙げた。医療や食品に関わる製品には除菌や滅菌、殺菌の工程に低温であり有害ガスの残存がない高濃度オゾンが利用される⁴⁾。一方、オゾンは強い酸化作用があり、プラスチックやゴムの劣化を促進させる⁵⁾。P3HB-co-3HHxが高濃度のオゾンに耐えることができれば、滅菌処理が求められる医療・衛生製品や、オゾン環境の利用における製品開発に繋がる。本報告では耐候性と高濃度オゾンガスに対する耐久性について報告する。

2 実験方法

原材料として 3HHx の割合が 8mol% と 25mol% の P3HB-co-3HHx を用いた。小型射出成形機 (babyplast6/12P, Rambaldi 社) によりこれら

P3HB-co-3HHx を成形し、得られた成形品のスプルー (ノズルと成形品間の流路でできた円錐形状の成形品) 並びにプレートを試験片として用いて評価した。なお、3HHx の割合が 8mol% 及び 25mol% の P3HB-co-3HHx の試験片を、今後、各試験片というものとする。

2.1 耐候性試験

図1に耐候性試験状況を示す。SAITEC 建屋の屋上に設置した曝露台により耐候性試験を実施した。屋上面に対して 45° 傾けた曝露台の面に各試験片 (スプルー) を配置した。2023年6月~12月までの6ヵ月間で各試験片を評価した。具体的には、各試験片の重量測定とデジタルマイクロスコープ (DVM6A, ライカマイクロスコープシステム㈱) による表面観察を実施した。また、赤外分光分析装置 (NICOLET iN10MX+NICOLET iZ10, サーマフィッシャーサイエンティフィック㈱) により赤外吸収スペクトルを測定した。



図1 耐候性試験の状況

2.2 オゾンガス曝露試験

各試験片 (プレート) は 40°C で 24 時間真空乾燥させた。その後、オゾン発生器 (ED-OG-R4, エコデザイン㈱) を利用して、酸素ガスからオゾンガスを発生させた。図2にオゾンガス曝露試験の試験系を示す。40°C のデシケータ内の各試験片に対して、平均濃度が 108mg/L、体積濃度で約



図2 オゾンガス曝露試験

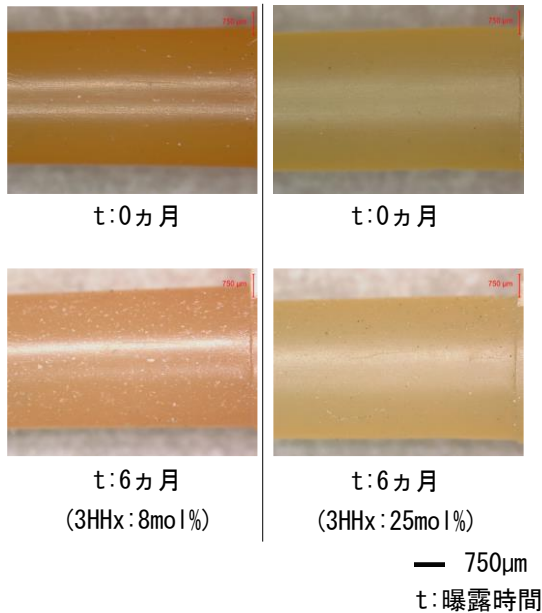
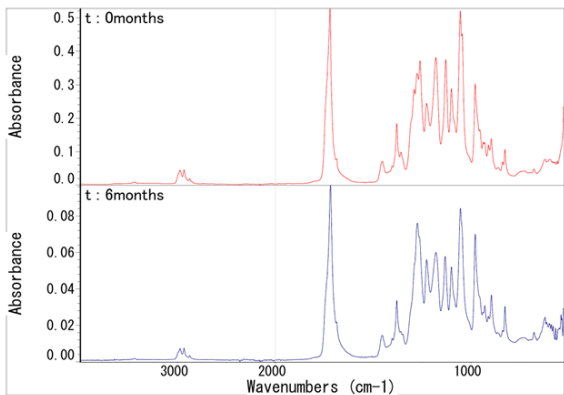
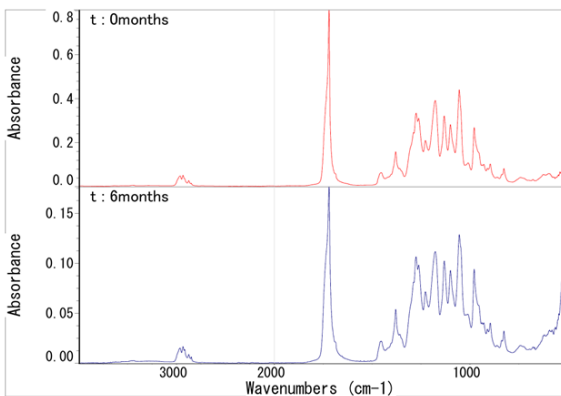


図3 耐候性試験前後における各試験片表面



t: 曝露時間

(3HHx: 8mol%)



t: 曝露時間

(3HHx: 25mol%)

図4 耐候性試験前後の各試験片表面における赤外吸収スペクトル

57,000vol-ppm のオゾンガスを 24 時間曝露させた。各試験片の重量測定とデジタルマイクロスケープシステムによる表面観察を実施した。また、赤外分光分析装置により赤外吸収スペクトルを測定した。さらには、デュロメータ (type D, アカシ㈱) により硬さを測定した。加えて、接触角測定装置 (CA-VP 型, 協和界面化学㈱) により接触角を測定した。

3 結果及び考察

3.1 耐候性試験

耐候性における各試験片の重量の経時変化では、6 ヶ月を経過すると若干の重量の低下傾向を確認した。図3に暴露前と6 ヶ月後の各試験片の表面を観察した写真を示す。各試験片において若干変色が進んだものの、マクロクラックなどは発生していない。また、拡大観察によるミクロクラックも発生していないことを確認した。図4に各試験片表面付近における暴露6 ヶ月前後の赤外吸収スペクトルを示す。各試験片に酸化を示す極端な波形の違いは見られない。

6 ヶ月の耐候性試験で劣化の兆しがみられるものの、物理的な破壊が進むような極端な劣化には至っていないものと推察した。

3.2 オゾンガス曝露試験

オゾンガスを曝露させた各試験片の重量の経時変化では、すべてのサンプルにおいて±0.1%以内の範囲で変化がないことを確認した。マイクロスケープにより観察した各試験片の表面を図5に示す。オゾンガスを24時間曝露させた後も各試験片にクラックなどが生じず、表面状態に変化がない。表1にオゾンガス曝露前後における各試験片の硬さを示す。24時間の曝露後では許容誤差の範囲で若干数値が変化しているものの、極端な硬度変化はない。図6に各試験片表面付近における曝

表1 P3HB-co-3HHxの硬さ

樹脂	デュロメータ硬さ	
	曝露時間: 0 時間	曝露時間: 24時間
P(3HB-co-3HHx)		
8mol% 3HHx	HDD 75	HDD 77
25mol% 3HHx	HDD 41	HDD 42

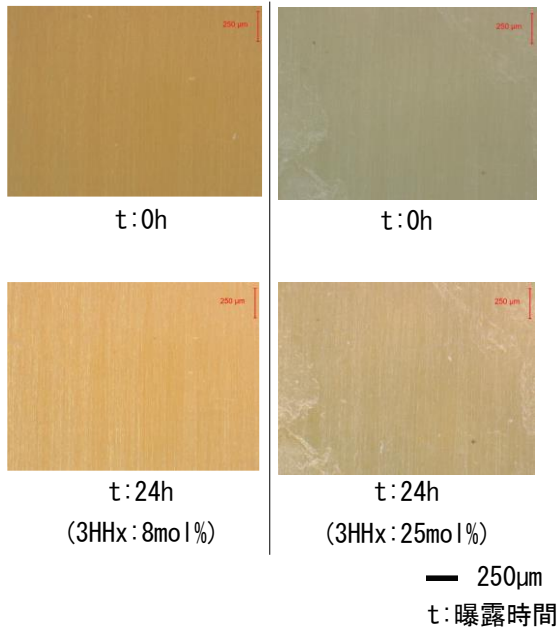


図5 オゾンガス曝露前後における各試験片表面

露時間が 0 時間と 24 時間の赤外吸収スペクトルを示す。24 時間曝露させてもこれらスペクトルに大きな変化はない。ただし、オゾン酸化によって生じると予測される OH 由来の 3232cm^{-1} 付近のピークにおいて、増加の兆しを確認した。図7に図6の $3700\text{-}2300\text{cm}^{-1}$ を拡大したスペクトルを示す。24 時間曝露した各試験片では、OH 由来の 3232cm^{-1} のピーク強度が増加した。また、3HHx の割合が高い方がこのピーク強度が大きく増加した。図8にオゾンガス曝露前後の各試験片表面における純水の接触角を示す。0 時間と比較して 24 時間曝露した各試験片では接触角が低下した。

一般的なオゾン滅菌と比較して 300 倍以上の加速試験となる本実験において、若干の赤外吸収ス

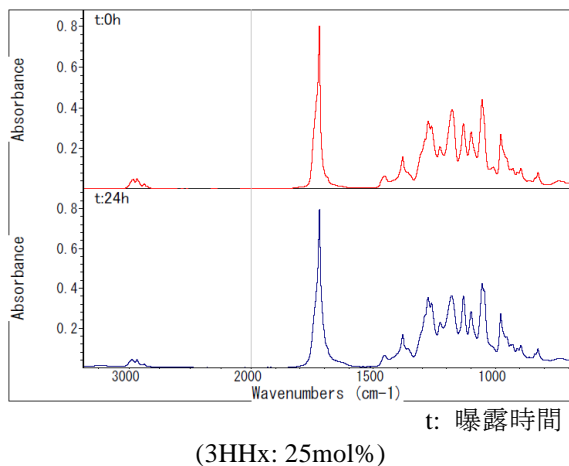
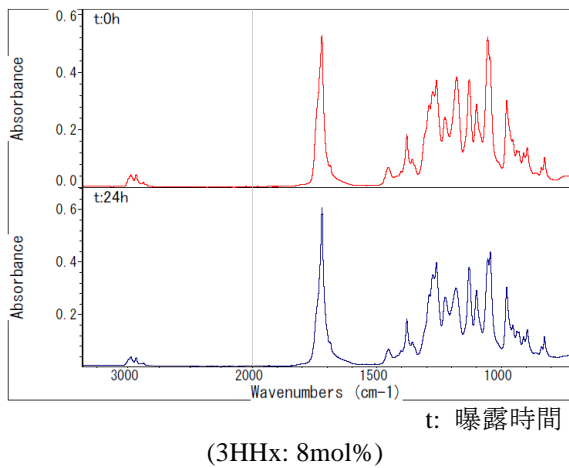


図6 オゾンガス曝露前後の各試験片表面における赤外吸収スペクトル

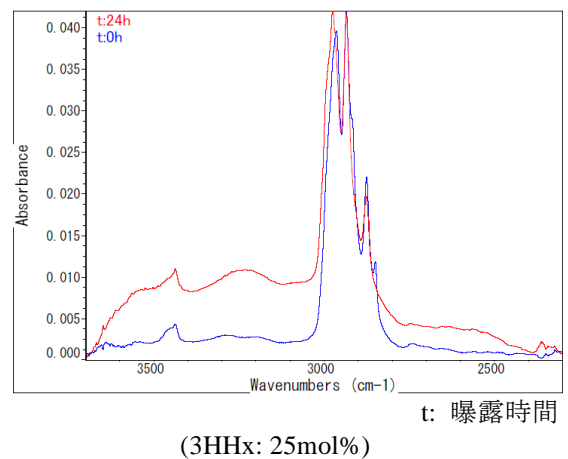
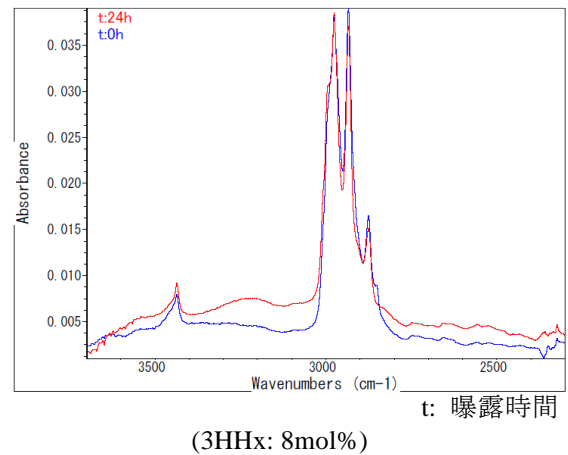


図7 図6の $3700\text{-}2300\text{cm}^{-1}$ の領域を拡大した赤外吸収スペクトル

ペクトルの変化が見られるにとどまり、劣化に見られる物理的な破壊現象が見られないことから、3HHx の割合が低い P3HB-co-3HHx から高い P3HB-co-3HHx においても比較的耐オゾン性が高いと推察した。

赤外吸収スペクトルおよび接触角測定の結果より、オゾン暴露により試験片表面の親水性など変化が認められたが、傾向をはっきりと把握するには更にオゾン暴露量を増やしての試験が必要と考えた。

4 まとめ

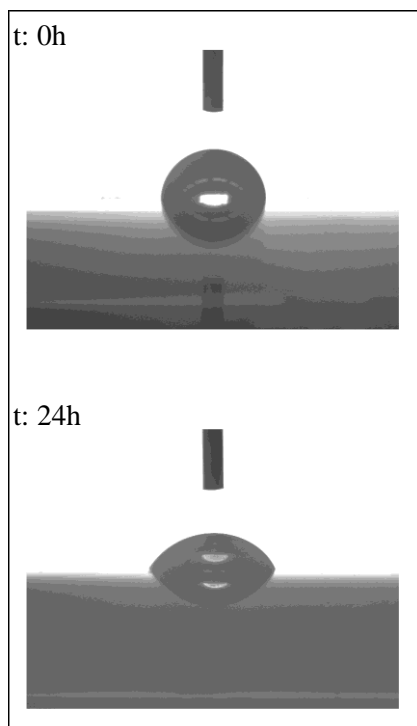
P3HB-co-3HHx (8, 25mol% 3HHx)の試験片を用いて屋外曝露試験と高濃度オゾンガス曝露試験を実施したところ、以下の結果を得た。

(1) 6カ月の耐候性試験の結果、変色など劣化の兆しが見られたが、表面のクラックといった物理的な破壊は確認できなかった。

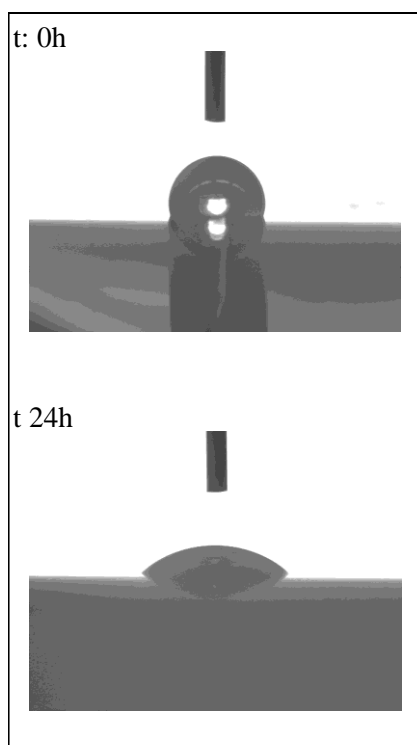
(2) 108mg/L (57,000 vol-ppm) のオゾンガスを24時間曝露させた結果、重量や硬度、表面状態に大きな影響は確認できなかった。親水性が変化し、表面の化学構造の変化の兆しも確認した。

参考文献

- 1) 環境省, “第四次循環型社会形成推進基本計画”, https://www.env.go.jp/recycle/recycle/circul/keikaku/pam4_J.pdf, (accessed 2018.04.01~).
- 2) 環境省, “バイオプラスチック導入ロードマップ”, <https://www.env.go.jp/content/900534515.pdf>, (accessed 2022.04.01~).
- 3) 佐藤俊輔, 有川尚志, 小林新吾, 藤木哲也, 松本圭司, “微生物による生分解性ポリマー PHBH 製造法の開発”, 生物工学, vol. 97, no. 2, pp. 66-74 (2019).
- 4) 中室克彦ら, “環境分野におけるオゾンの利用の実際”, 日本医療・環境オゾン研究会会報, 増刊3号, pp. 98-124 (2007).
- 5) 三輪怜史, 大武義人, “オゾン水中におけるゴム材料の劣化挙動と解析”, 成形加工, vol. 27, no. 5, pp. 185-188 (2015).



(3HHx: 8mol%)



(3HHx: 25mol%)

図 8 オゾンガス曝露前後の各試験片表面における純水の接触角