

竹/ポリ乳酸/ポリビニルアルコール複合材料の力学特性及び分解性評価

Evaluation of Mechanical Properties and Degradability of Composite Materials of
Bamboo / Polylactic Acid / Polyvinyl Alcohol

村田拓哉・山本智昭・吉田晋一

Takuya Murata, Chishou Yamamoto and Shinichi Yoshida

電子・有機素材研究所 有機材料科

ポリ乳酸の分解性を高めるために、竹粉をポリ乳酸に添加し、その分解性の評価を行った。ポリ乳酸のみの射出成形品では、1年間埋設しても重量減少が見られなかったが、竹粉を 50phr 添加した場合は約 16%低下した。さらに、引張強さの変化においても、1年間埋設したポリ乳酸単独試料に変化は見られなかったが、竹粉 50phr 添加した試料では約 60%低下した。また、竹粉の添加によって試料内部への水分の影響が示唆され、竹粉の添加がポリ乳酸の分解に有効であることが分かった。

1. はじめに

プラスチックは、現代社会の日常生活において汎用的に使用されているだけでなく、機械部品や輸送機器などにも使用されている。プラスチックが幅広い分野で使用される理由は、力学特性や成形性、安定性などに優れていることが挙げられるが、この安定性が優れているが故に、一度自然環境に流出するとほとんど分解が生じず、ごみとして蓄積されてしまう問題を有している。この問題を解決する方法として、自然環境下で分解する生分解性プラスチックが注目されてきた。その中でもポリ乳酸は、高強度であり工業製品へ利用されているが、他の生分解性プラスチックに比べ自然環境下での分解速度が遅いことが知られている。ポリ乳酸の分解では、分子鎖のエステル部分が加水分解されて、低分子化が進み、その結果生成される乳酸が微生物の代謝で、水と二酸化炭素へと分解される¹⁾。

また、ポリ乳酸は植物由来の生分解性プラスチックであり、ケナフ、バガス繊維、竹などの天然資源との複合化により、力学特性の改善が行われている²⁾³⁾。実用化されたものとして、携帯電話の筐体として活用されたものもある⁴⁾。

一方で、竹については、放置された竹林が隣接する

森林や農地へ侵入するなど、さらに竹林が拡大するということが大きな問題となり、竹の有効利用が求められている。竹は、吸水性に優れており、この吸水性を活用した利用方法等が検討されている⁵⁾。

そこで、本研究では、竹の吸水性がポリ乳酸の加水分解に寄与することを期待して、ポリ乳酸と竹との複合化を行い、その分解性及び力学特性の評価を行った。また、水溶性の生分解性プラスチックであるポリビニルアルコールをさらに添加し、分解性の促進を試みた。

2. 実験方法

2.1 供試材料

ポリ乳酸 (PLA) は、市販されている TE-2000 (ユニチカ製) を使用した。また、竹粉 (BP) は、鳥取県内で伐採後、5mm のスクリーンを通過した粉末として (株) ワイエスエンジニアリングから購入し、さらに粉砕機 (ワーリング社製 7012S 型) にて粉砕し、1mm のふるいを通過したものを試料とした。ポリビニルアルコール (PVA) は、日本酢ビ・ポバール (株) 製の JMR-20M を用いた。

2.2 熱分析及び流動性評価

成形温度を把握するために、示差熱重量同時測定装置 (SII ナノテクノロジー (株) 製 TG/DTA 6300) により、融点及び分解温度の測定を行った。測定条件は、試料量 5mg、昇温速度 10°C/min、窒素雰囲気下とした。また、成形条件を設定するにあたりメルトインデクサー ((株) タカラ・サーミスタ製 L248-4531) を用いて、180°C、2.16kg の条件で Melt Flow Rate (MFR) を測定した。

2.3 成形加工

PLA とBP及び PVAの 混練加工は、二軸押出機 (日本製鋼所製 TEX30 α -42BW5V) により、混練温度 180°C、スクリュウ回転速度110 rpmで行った。BPの添加量は、10phr、30phr、50phrとした (10phr は、重量割合で樹脂量100に対し、BPを10添加したことを表す)。また、PVAを添加しないもの (0wt%) と、5wt%、10wt% 添加した複合材料を作製した。

引張試験片、曲げ試験片、衝撃試験片 (ノッチ有) は、射出成形 (日精樹脂 (株) 製 NEX80-9E) により、成形温度180°C、射出速度25mm/s、射出圧力60MPa、金型温度30°Cの条件で作製した。

2.4 内部構造の観察

内部構造は、引張試験片の中央部 (図1 斜線部) をロータリーマイクロトム (ライカマイクロシステムズ (株) RM2245) にて、厚さ 10 μ m に切出した後、光学顕微鏡 (オリンパス (株) BX43) により観察を行った。また、引張試験及びシャルピー衝撃試験後の破断面観察をデジタルマイクロスコープ ((株) キーエンス製 VH-8000) を用いて行った。

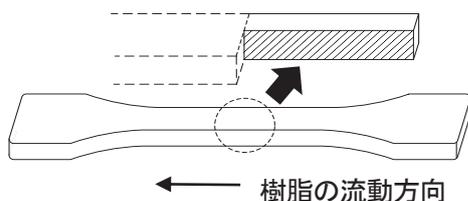


図1 内部構造の観察位置

2.5 強度試験

強度試験として、引張試験、曲げ試験、シャルピー衝撃試験を行った。引張試験は、万能試験機 (島津製作所製 AG-5kNI) により、引張速度 20mm/min で行い、曲げ試験は、万能材料強度試験機 (インストロン製 5581 型) により、クロスヘッド速度 2mm/min で行った。また、シャルピー衝撃試験は、計装化シャルピー衝撃試験機 (米倉製作所製 CHARPAC-4SC・XYZ) により、ひょう量 4J、持上角 150°の条件で行った。

2.6 生分解性試験

生分解性試験は、金野らの方法⁶⁾により、土壤に埋設させた試料の引張強さ及び重量を測定することで行った。試料は、プランターの底から 5cm の高さになるまで市販の園芸用土を敷き詰めた後、試験片を並べ、さらに、その上に 5cm の園芸用土を被せた。埋設した試料と比較するために、室内 (23°C, RH50%) に同期間設置した試料についても引張試験及び重量を測定した。

3. 結果

3.1 成形性

図2に PLA とBP 及び作製した複合材料の熱重量減少の結果を示す。また、図3に PLA とBP 及び作製した複合材料の DTA 曲線を示す。まず、PLA とBP の熱重量減少を比較すると、BP の熱分解開始温度は約 255°C であり、PLA100%の約 343°C よりも低い温度で急激な重量減少を生じた。BP を 10phr 添加した場合の熱分解開始温度は約 312 °C、50phr 添加した場合は約 293 °C であり、BP の添加量が多いほど熱分解開始温度が低くなる傾向が見られた。一方で、PVA の割合が 0 wt% の場合 309 °C、10wt% の場合は 305°C とほとんど差が見られなかった (図2)。

次に、図3より、PLA の融点は、約 170°C であった。BP を添加した場合、いずれの添加量においても融点は約 168°C であり、PLA の融点とほとんど差が見られなかった。従って、いずれの融点もメーカーが推奨する PLA の成形温度 (180 ~ 220°C) 内であることが分かつ

た。

そこで、推奨温度内で最も低い 180°C で射出成形可能か調べるために、MFR の測定を行った。表 1 は、メルトインデクサーにより 180°C で求めた MFR の値である。MFR の値は、BP 50phr 添加した材料が他のものより低いものの、汎用樹脂の射出成形グレードの中には、約 5g/10min のものが上市されていることを考えると、BP/PLA/PVA = 50/95/5 においても 180°C で射出成形可能な流動性があることが分かった。

従って、本研究では、成形条件の違いによる物性の変化を避けるため、複合材料の成形温度、射出速度、金型温度等の成形条件は、PLA の場合と同一とした。

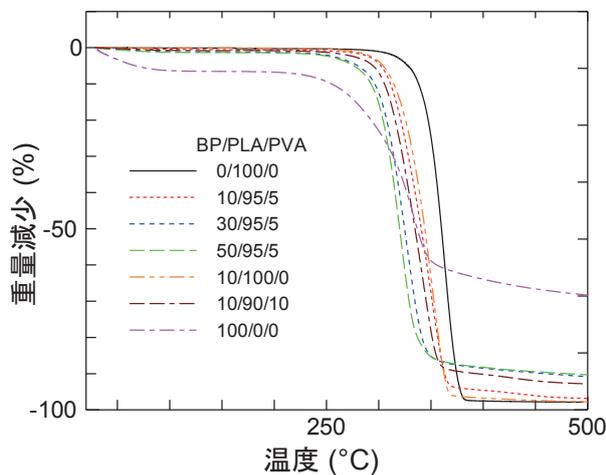


図2 各試料における熱重量減少 (BP: 竹粉、PLA: ポリ乳酸、PVA: ポリビニルアルコール)

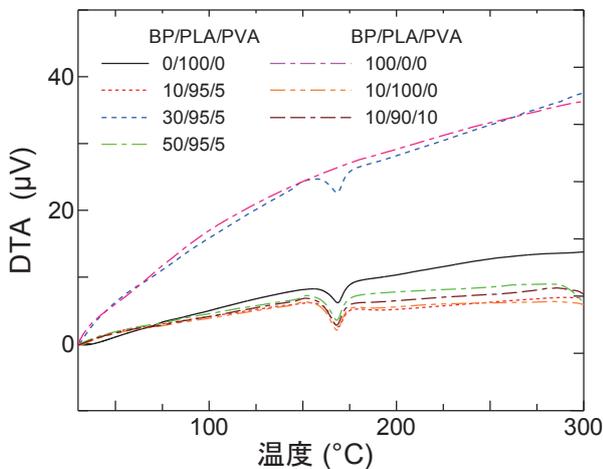


図3 各試料における DTA 曲線 (BP: 竹粉、PLA: ポリ乳酸、PVA: ポリビニルアルコール)

表 1 各材料の MFR

組成 (BP/PLA/PVA)	MFR (g/10 min)
0/100/0	14.1
10/95/5	19.2
30/95/5	18.7
50/95/5	7.5

BP: 竹粉、PLA: ポリ乳酸、PVA: ポリビニルアルコール

3.2 内部構造及び力学特性

図4はBPを50phr添加した複合材料の射出成形体における顕微鏡写真である。図4中の矢印で示した流動方向は、射出成形時に樹脂が流動した方向である。BPの大きさにばらつきがみられるものの、断面全体にBPが分散していることが観察された。

表2に、引張強さ、曲げ強さ、シャルピー衝撃強さの測定結果を示す。引張試験及び曲げ試験の結果、BPを添加することで、引張強さ及び曲げ強さが低下した。

シャルピー衝撃強さは、BPの量に依存した変化がなく、差が見られなかった。図5はBPを50phr添加した試料のシャルピー衝撃試験後の破断面であり、点線で囲った領域に示すようにBPが抜けた穴が見られた。

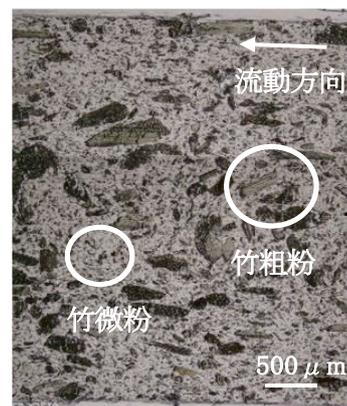


図4 BPを50phr添加した射出成形体の内部構造 (BP: 竹粉)

表2 各試料における引張強さ、曲げ強さ、シャルピー衝撃強さ

組成 (BP/PLA/PVA)	引張強さ (MPa)	曲げ強さ (MPa)	シャルピー 衝撃強さ (kJ/m ²)
0/100/0	64.3	95.4	3.0
10/95/5	51.6	89.9	3.5
30/95/5	49.3	84.1	3.1
50/95/5	52.6	80.1	3.2
10/100/0	52.4	88.2	3.2
10/90/10	51.4	90.1	3.1

BP: 竹粉、PLA: ポリ乳酸、PVA: ポリビニルアルコール

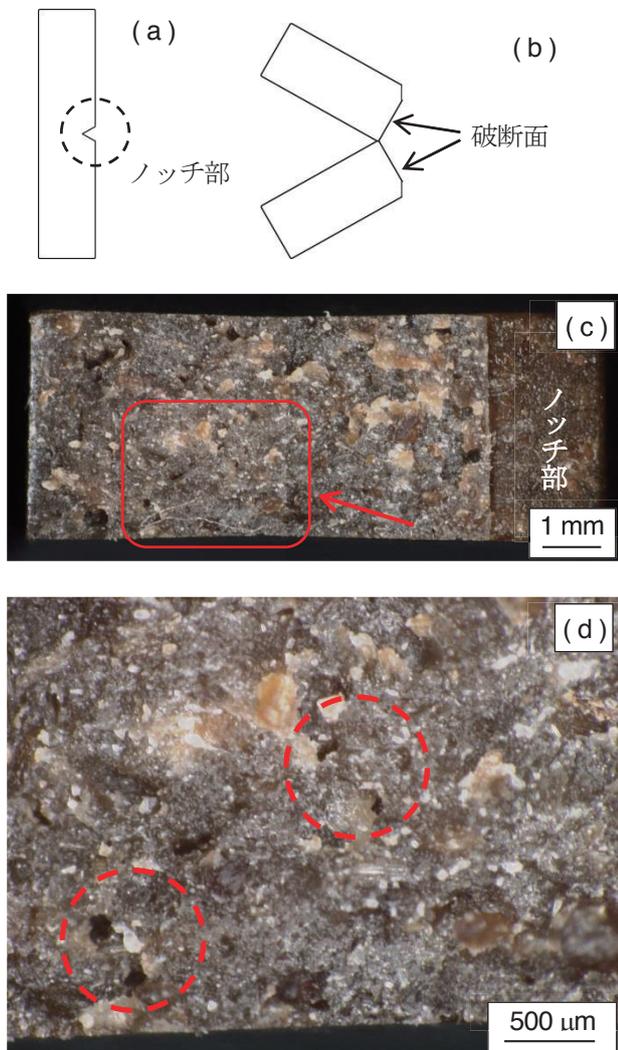


図5 BP 50phr 添加した複合材料のシャルピー衝撃試験による破断面。(BP: 竹粉) (a)は衝撃試験片、(b)は衝撃試験による破壊形態、(c)は断面全体、(d)は(c)の矢印部分の拡大写真である。

3.3 生分解性

図6に屋外埋設12か月間の重量変化、図7に屋外埋設12か月間の引張強さを示す。PLA及びPVAの量が同じ場合、BPの添加量が多くなると、引張強さの低下量が大きくなっている。BPを50phr添加した場合には、埋設後12か月で引張強さが元の約60%まで減少し、さらに、重量も約16%減少している。一方で、PVAを添加した場合、無添加よりも引張強さの減少量が少なくなった。

室内に12か月間設置した試験片について、BP 50phrの引張強さが47.3MPaであり、分解性評価に供していない試料(52.6MPa)と大きな差がなかった。BP 10phrの及び30phrにおいても、室内に12か月間設置した後の引張強さは52.3MPa (BP 10phr) 及び50.2MPa (BP 30phr)と分解性評価に供していない試料51.6MPa (BP 10phr) 及び49.3MPa (BP 30phr)と比較してほとんど差がなかった。

図8にBP 50phr添加した複合材料の引張試験後における破断面写真を示す。図8(a)は射出成形後、(b)は埋設12か月後の試料である。BPを50phr添加した場合、12か月間埋設した試験片の破断面には、埋設していない試験片には見られなかった亀裂(図8(b))が、試料表面から内部にかけて観察された。この結果、埋設による影響が、試験片表面だけでなく内部にも生じていることが分かった。

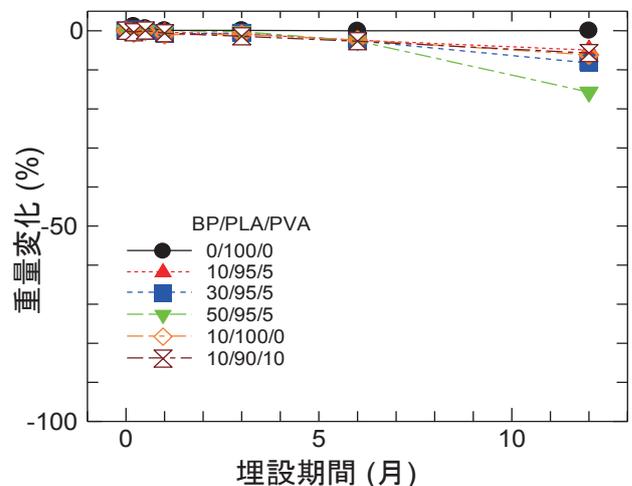


図6 屋外埋設12か月間における重量変化 (BP: 竹粉、PLA: ポリ乳酸、PVA: ポリビニルアルコール)

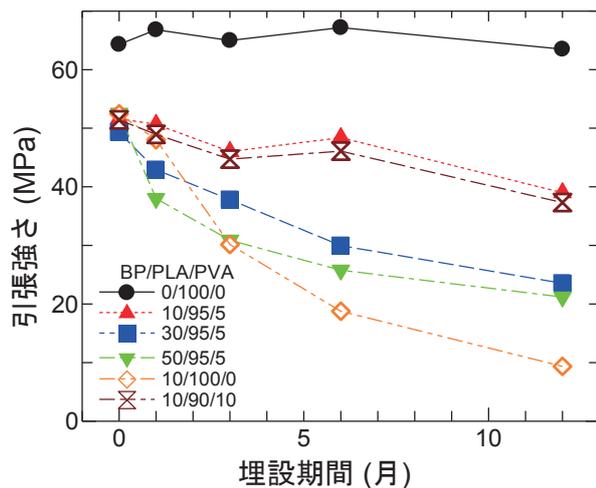


図7 屋外埋設12か月間における引張強さの変化 (BP: 竹粉、PLA: ポリ乳酸、PVA: ポリビニルアルコール)

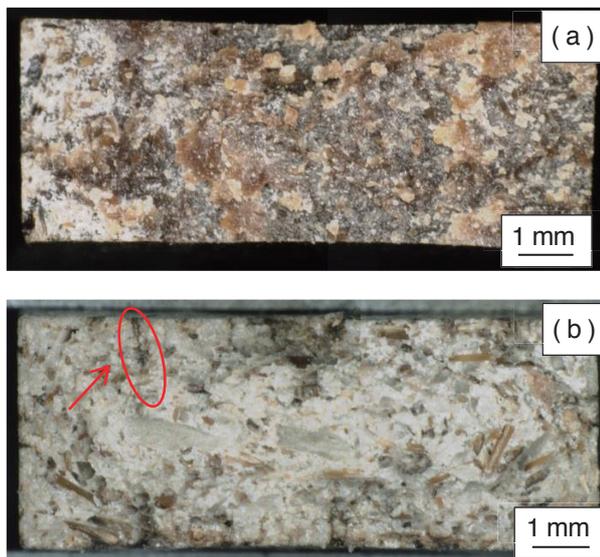


図8 BP 50phr 添加した複合材料の引張試験による破断面。(BP: 竹粉) (a)は分解性試験に供していない試料、(b)は12か月間埋設した試料。図中の矢印は亀裂を示す。

4. 考察

本研究では、PLA の生分解性向上のために BP を添加し、その影響について検討を加えた。力学特性と BP 添加の関係を見ると、表 2 より引張強さ及び曲げ強さも PLA 単独試料より BP を添加した方が低い。大北らは、未処理 BP とポリブチレンサクシネート (PBS) の複合材料の曲げ強度評価を行い、BP の添加により曲げ強度が低下し、曲げ試験後の破断面で竹繊維の引抜を確認し、BP 表面と PBS が十分結合していないと最

終的に結論付けている⁷⁾。本研究では、シャルピー衝撃試験において、破断面 (BP 50phr) において BP の引抜が確認されており、BP の添加量を変えても PLA のシャルピー衝撃強度と差が見られなかったことを見出した。以上のことから、本研究においては、生分解性の向上を目指して未処理の BP を添加したため、BP と PLA の親和性が低く、BP の添加によって強度低下が生じたものと推定される。

分解性についてみると、BP は吸水性があるため、水分を成形品の内部まで浸透させ、図 8 のような亀裂を発生させたものと考えられる。埋設した試料と室内に設置した試料の引張強さの違いも、水分の影響が大きいと考えられる。従って、竹を混ぜたことにより水分の影響が内部まで作用し、分解が速くなったものと推察される。しかしながら、詳細なメカニズムを把握するためには、試料内部の分子量測定、水の分布状態など更に調査が必要である。

PVA 添加の影響については、PVA の添加によって BP と PLA の複合材料よりも分解性が悪くなっている。PVA が水に溶ける性質を利用し、埋設期間中の降雨により溶出することを期待したが、むしろ逆の結果となった。この原因は不明であり、解明のために BP を大量に添加した場合の影響や BP を添加しない場合の特性など、更なる調査が必要である。

5. おわりに

本研究では、BP と PLA 及び PVA の複合材料を製作し、その成形性、力学特性、生分解性を調査した。主な結果は、次のとおりである。

- (1) BP を 50phr 添加しても、PLA 単体と同じ成形条件で成形可能であることが分かった。
- (2) 引張強さ及び曲げ強さも BP を添加することで強度が低下した。シャルピー衝撃試験においても、BP の添加量に依る大きな変化はなかった。
- (3) PLA のみの試料では重量及び強度変化がほとんど生じなかったが、BP の添加量が多いほど、重量減少及び強度低下が大きく、50 phr 添加し

た場合、埋設 12 か月で重量が約 16%、引張強さが約 60%減少した。これにより、BP を添加することで、PLA の分解が促進されることが示唆された。

謝 辞

BP と PLA の二軸押出機による混練について、岡山県工業技術センターの甲加晃一氏に御助言して頂いた。ここに、厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 辻 秀人; ポリ乳酸-植物由来プラスチックの基礎と応用一, 米田出版, p.74-101 (2008).
- 2) 柴田信一, 曹 勇, 福本 功; バガス繊維と生分解性樹脂による複合材料の作製と強度の検討, 日本機械学会論文集 (C 編), 71 (704), p.238-293 (2005).
- 3) 岡田賢治, 山田正道; ケナフ繊維を充填した PLA 複合材料の材料特性, 繊維機械学会誌, 57 (12), p.466-470 (2004).
- 4) 位地正年; 電子機器用ケナフ繊維/ポリ乳酸複合材料の開発, 成形加工, 19 (4), p.213-217 (2007).
- 5) 古賀千佳嗣, 佐藤研一, 藤川拓郎; 軟弱地盤改良における竹の有効利用法の検討, 65 (1), p.16-21 (2016).
- 6) 金野克美, 可児浩, 吉田昌充, 吉田光則; 生分解性プラスチックの屋外暴露試験, 北海道立総合研究機構 工業試験場 研究報告論文集, (304), p.91-94 (2005).
- 7) 藤井 透監; 竹の基礎科学と高度利用技術, シーエムシー出版, p.162-164 (2008).