

活性炭の複合による生分解性樹脂の分解性への影響

ものづくり基盤技術課 岡野 優、川野優希、高松周一、山崎茂一*1、出村奈々海

1. 緒言

近年、非生分解性プラスチックの環境流出やその伴うマイクロプラスチック問題、さらに焼却処理による地球温暖化およびプラスチック廃棄物の問題が世界的に取り上げられている。この背景のもと、ポリ乳酸(PLA)を代表とした、自然環境中の微生物によって分解・代謝され、最終的に水と二酸化炭素となる「生分解性プラスチック」が注目されており、特にプラスチック廃棄物の削減効果が期待される。このように生分解性プラスチックは環境調和型材料であるが、課題として、使用時あるいは使用後における分解性の制御が挙げられる。

本研究では、生分解性樹脂の PLA に、表面に種々の有機官能基や細孔構造を有する「活性炭」を所定量複合した複合材料を作製し、その分解特性を評価することで、生分解樹脂に対する活性炭の複合効果を調査した。

2. 実験方法

2.1 使用材料

PLA はユニチカ株式会社製テラマック(TE-2000)を用いた。活性炭は株式会社ユー・イー・エス製のもの(粒度：6 μ m、ヤシガラ由来)を用いた。

2.2 複合材料の作製および試験片の成形

PLA/活性炭複合材料の作製は、ラボプラストミル(株式会社東洋精機製作所製、4C150)を用いて実施した。なお、活性炭の複合量は、2.5mass%および5mass%の2水準とした。試験片である板材(60 \times 60mm、厚さ1mm)は、真空射出成形機(株式会社ソディック製、MS100)を用いて、成形温度175 $^{\circ}$ C(活性炭5mass%の場合：180 $^{\circ}$ C)、金型温度40 $^{\circ}$ C(冷却時間：40秒)の条件で成形した。

2.3 PLA 複合材料の簡易的な分解性評価

本研究では、予め水分調整した腐葉土(水分率：約65%)を用いて簡易的に実施した。

PLA のみおよびその複合材料の各板材を8枚ずつ用意し、前処理として恒量になるまで乾燥した。試験容器(長さ30cm \times 幅20cm \times 高さ10cmのPP製(ふた付き)で、ガス交換のための直径5mmの穴を設けたもの)に水分調整した腐葉土を約1.5kg敷き詰め、これに板材を入れ、恒温器(アドバンテック株式会社製、CI-610)にて温度60 $^{\circ}$ Cで試験した。なお、試験片は腐葉土に入れる前に30秒間

程度、純水中に浸漬した。試験開始後、定期的に腐葉土の攪拌及び純水の追加を行った。試験開始7、14、21、28および50日目に板材を2枚ずつ取り出し、純水で付着した腐葉土を洗浄し、恒量となるまで乾燥した。なお、50日目に回収した試験片は、非常に脆くなっており、洗浄が困難であったため、クロロホルムで溶解した後、ろ過することで腐葉土を除去し、恒量となるまで乾燥した。その後、状態観察、重量変化および赤外吸収スペクトルの測定を実施した。

2.4 赤外吸収スペクトルの測定

分解試験開始0、7、28および50日後の各試験片について、その一部を採取し、赤外分光光度計(日本分光株式会社製、FT/IR-6700)にて、ダイヤモンドプリズムを用いた1回反射ATR測定を実施した。なお、分解能4.0 cm^{-1} 、積算回数128回の条件で測定した。

3. 実験結果および考察

分解性試験による板材の状態観察を実施したところ、PLA のみの場合では試験14日目に、一方で、活性炭を複合した板材の場合は、いずれも試験7日目に真菌類(白カビ)と思われる付着物を確認した(赤外吸収スペクトルにて、タンパク質由来のアミド結合の吸収帯を確認)。活性炭を複合した材料で白カビの発生が早く観測されたのは、活性炭の影響であると考えられる。その後、亀裂や表面のはく離が生じ、形状の崩壊が進行し、さらに白カビも板材全体を覆うように繁殖していた(Fig. 1)。

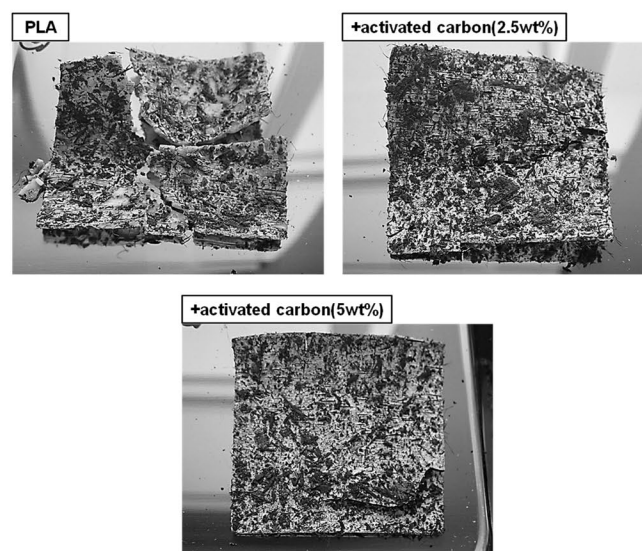


Fig. 1 The state of test pieces after 50 days from start of the test

*1 令和6年3月退職

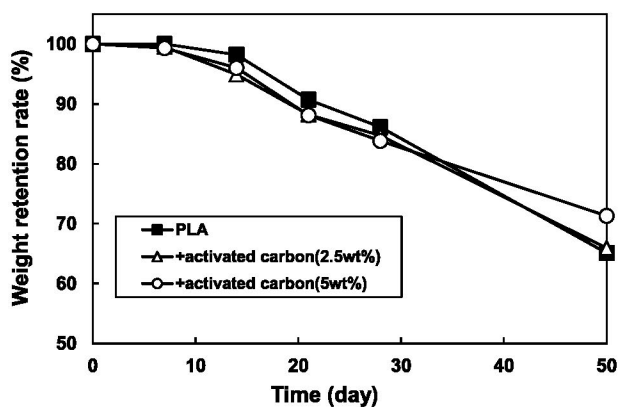


Fig. 2 Change-with-time of weight retention rate of plate materials made of PLA composite material

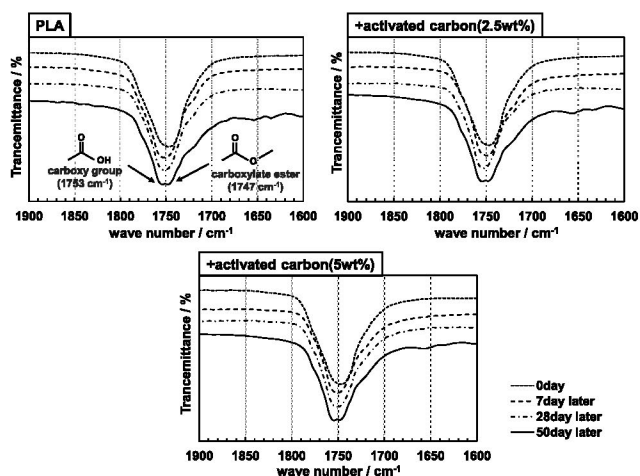


Fig. 3 Change-with-time of FT-IR spectra of plate materials made of PLA composite material

Fig. 2 に、PLA/活性炭複合材料の重量保持率の経時変化を示した。PLA の生分解は、第 1 に加水分解による分子鎖の切断が進行し、第 2 にその低分子量化したものを微生物が分解する、2 段階で進行することが知られている。活性炭を複合したものはいずれも試験開始 7 日目にわずかなではあるが重量減少を確認し、PLA のみでは試験開始

14 日目に重量減少を確認した。このように、活性炭を複合したものは重量減少、すなわち分解の開始が早くなることが分かった。しかしながら、試験開始 50 日目において、重量保持率は PLA のみの約 65% に対して、活性炭を 5mass% 複合した材料は、約 71% であり、6% 程度抑制する結果となった(活性炭が 2.5mass% の場合もわずかながら抑制されていた)。この原因を調査する目的で、各材料の赤外吸収スペクトルを測定し、その結果を Fig. 3 に示した。ここで、PLA のカルボン酸エステルは、1747 cm^{-1} 近傍に、それが加水分解されて発生するカルボキシル基は、1793 cm^{-1} 近傍(-OH の吸収は、3200 cm^{-1} にブロードした形)に見られた。Fig. 3 より、いずれの材料も加水分解の進行によるカルボキシル基の発生に伴い、カルボキシル基の吸収に影響を受ける形でピーク位置が高波数側にシフトしている(50 日目には、2 種類のピークを確認)が、28 日目までの経時変化を追うと、活性炭を複合したもの、特に 5mass% の場合は、1750 cm^{-1} 近傍上にあるのに対して、PLA のみおよび 2.5mass% のものはわずかながら高波数側に確認された。このことから、加水分解が抑制されていると予想され、分解が進み活性炭の露出量が増加することで、微生物付着担体としての働きよりも PLA に対して加水分解を抑制する方向に働く可能性が示唆された。

4. 結言

PLA と活性炭を 2.5mass% および 5mass% 複合した材料を作製し、分解性試験を実施することで、活性炭の分解性への影響を調査した。その結果、PLA に活性炭を複合することで、分解初期は、活性炭の微生物付着担体としての効果が見られ、分解開始が早くなり、一方で、分解が進行していくと、微生物付着担体としての働きよりも PLA に対して加水分解を抑制する効果が大きくなる可能性があることが分かった。

キーワード：生分解性プラスチック、ポリ乳酸(PLA)、活性炭、加水分解

Effect of Degradability of Activated Carbon for Biodegradable Plastics

Core Manufacturing Technology Section; Masaru OKANO, Yuki KAWANO, Shuichi TAKAMATSU, Shigekazu YAMAZAKI*¹ and Nanami DEMURA

In this study, degradability of poly (lactic acid) (PLA) composite materials used activated carbon were investigated. A simple degradable test for plate materials made of PLA composite material and infrared absorption spectrum measurements for each specimen after the degradability test was conducted. As a result, the effect of activated carbon for biodegradable plastic (PLA) was confirmed.