綿糸を強化材とする生分解性プラスチックの
生分解による強度特性の変化*伊藤 隆基^{*1}, 荒木 敬造^{*2}, 木村 照夫^{*3}Property Change in Strength of Biodegradable Plastic
Reinforced by Cotton due to BiodegradationTakamoto ITOH^{*4}, Keizou ARAKI and Teruo KIMURA^{*4} Fukui University, Dept. of Mechanical Engineering,
9-1, Bunkyo 3-chome, Fukui-shi Fukui, 910-8507 Japan

In the recent study, one of the authors proposed a simple injection molding method of the fiber reinforced biodegradable composites (FRBC) using the waste of biodegradable fabrics and fibers which result from the process of manufacturing products of textile fabrics. Property change in strength of FRBC molded by the injection method due to the biodegradation was studied in this paper. The molded specimens were biodegraded in soil at 30°C with high humidity (>90%), and static tension and 3-point bending fatigue tests were carried out for FRBC such as the polybutylene succinate (PBS) reinforced by cotton (PBS/CO) at each biodegradation term. Static and cyclic strengths of PBS/CO were higher in comparison with those of PBS at the initial stage without biodegradation, but were decreased drastically with increasing biodegradation. The increase in biodegradability of PBS/CO may be caused by the lack of adhesion between cotton and matrix interface.

Key Words: High Polymer Materials, Tensile Properties, Fatigue, Biodegradable Plastics, Polymer Composite, Waste Fabrics

1. 緒 言

地球環境保護および産業廃棄物処理問題に関連して、微生物の酵素により最終的に炭酸ガスと水に分解される生分解性プラスチックが注目されている^{1),2)}。しかし、生分解性プラスチックは原材料の価格が従来のプラスチックの3～5倍と高いことから、需要および用途が伸びていないのが現状である^{3)~4)}。現在流通している生分解性プラスチックは通常と同類プラスチックと同等の強度、剛性を有しているが、需要および用途拡大のためには高強度化および高機能化の方策が必要である。一般的にプラスチックの強度向上を目指す場合には強化繊維との複合化が考えられるが、生分解性プラスチックについても天然繊維で複合化することにより生分解性を失わずに複合強化が実現できる。一方、繊維産業では多くの繊維廃棄物が生じ、生分解性を有する繊維不織布製造工程においても多くの裁断屑が生じている。著者の一人は、繊維廃棄物の再利用と生分解性プラスチックの高強度化の試みとして、強化材としての天然繊維屑と熱可塑性の生分解性不織布屑を同時に成形機に投入

することによる繊維強化複合材料の射出成形法を考案した⁵⁾。また、得られた複合材料射出成形品の引張強度を調べるとともに、土壌分解による成形品の生分解性および生分解による引張強度の変化について試験的に調べた。その結果、繊維屑の含有率の増加に伴って引張強度および剛性率がともに向上し、天然繊維屑を生分解性複合材料の強化材として再利用できることを確認した。また、繊維屑で複合化することにより生分解速度が増加することもわかった。複合化による生分解速度の増加は、廃棄物処理の点からは有効であるが、強度が低下するため生分解を伴う環境中で使用する場合には時には欠点となる。したがって、生分解の進行に伴う強度特性変化の挙動を明らかにすることは、生分解性プラスチックの用途拡大を図る上での基礎データとなり、強度保証の点からも必要である。

そこで本研究では、生分解の進行と強度変化について静的および動的強度特性を対象とした考察をするために、重量比で約30%の綿糸で複合強化した生分解性プラスチック(ポリブチレンサクシネート, PBS)の引張および疲労強度変化と生分解量との関係について調べた。また、生分解試験後の試験片および材料強度試験後の試験片を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、生分解による強度特性の変化について考察した。

* 原稿受付 1999年12月16日。

^{*1} 正員, 福井大学工学部(☎910-8507 福井市文京3-9-1)。^{*2} 福井大学大学院。^{*3} 正員, 京都工芸繊維大学大学院(☎606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所街道町)。

E-mail: itoh@mech.fukui-u.ac.jp

Fig.1 Shape and dimensions of specimen (mm)

2. 試験片および試験方法

2・1 供試材料および試験片 試験片供試材料は、脂肪族ポリエステル系のポリブチレンサクシネートの不織布（以下、PBS 材）および PBS を母材として重量比で約 30%の綿糸で複合化した（以下、PBS/CO 材）2種類である。複合材料の成形には、木村らが考案した母材となる不織布と強化繊維を同時に成形機に投入する射出成形手法⁶⁾を用いた。また、成形温度は母材となる PBS 材の融点を参考に決定した。なお、試験片の素材、射出成形方法および条件の詳細な説明は前報⁵⁾にあるので本稿での記述は省略する。試験片の形状および寸法は図 1 に示す JIS K7113 に準じたダンベル型の引張試験片である。

2・2 生分解試験方法 試験片の生分解実験は、生分解環境を一定にするため恒温恒湿槽内で温度 30℃、湿度 90%以上の状態で土中生分解法によって行った。恒温恒湿槽内は、デジタル温度調節器とシリコンラバーヒーターによって加熱し、ヒーターの真上にファンを設置して槽内全体の空気が対流するようにした。これにより、槽内の温度を±2℃の範囲で一定に保った。生分解中の試験片はチャックつかみ部が生分解しないように試験片中央平行部の 60mm の部分だけに土がかかるようにした。また、生分解試験に用いた土は、数カ所で採取した土を用いて試験片の生分解速度を試験的に調べた結果、最も生分解速度の大きかった畑の黒土を使用した。生分解試験後の試験片は、付着した土や付着物を取り除くために水で洗浄した後、試験片重量がほぼ一定になるまで室温で 1 週間以上自然乾燥させた。

本研究では、生分解量を表すパラメータとして重量減少率 W_L と平均表面粗さ R_a を用いた。 W_L は、生分解前の試験片重量 W_0 および生分解試験後の試験片重量 W から次式で定義される。

$$W_L = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \quad (\%) \quad (1)$$

また、 R_a は中心線平均粗さで、レーザー変位計を用いた 3 次元表面形状計測システム（シグマ光機製、分解能 0.5μm）で計測した粗さ曲線から求めた。また、粗さ測定は、試験片中央部表面を長さ

Fig.2 3-point bending fatigue testing machine

20mm にわたって 5μm 毎に合計 4 千点計測した。

2・3 材料強度試験方法 引張試験は、コンピュータ計測制御式精密万能試験機（島津 AG-10GB）を用いて、常温大気中の下でクロスヘッド速度 10mm/min 一定で行なった。また、伸び計（標点間距離は 13mm）およびロードセルで検出される変位および荷重は、A/D 変換器を介してコンピュータに入力した。

疲労試験では、図 1 で示した試験片をそのまま用いて変位制御の繰返し試験が実施できるように開発した 3 点曲げ疲労試験装置を用いた。図 2 に試験装置の概略を示す。本試験装置は、試験片の曲げ変形に伴って試験片の両端支持点が自由に移動できるように試験片両端支持部にベアリングを用いるとともに、支持部が自由に回転できるようになっている。疲労試験は、常温大気中の下で、両端支持点間距離 110mm、最大振幅速度 100mm/s 一定とし、変位振幅 5mm～25mm の完全両振り正弦波で実施した。また、破損繰返し数 N_f は母材が完全に破断した繰返し数とした。

3 結果および考察

3・1 生分解試験結果 図 3 に PBS 材および PBS/CO 材の生分解試験後の試験片表面状態を示す。PBS 材では、生分解期間 $t_m = 2$ か月で試験片表面に部分的に黒いカビが目視でも観察され、 t_m の増加に伴ってカビが観察される面積割合は増加するとともに、生分解浸食により試験片表面の凹凸が増加した。 $t_m = 5$ か月では試験片表面全体にカビが観察され、試験片表面の凹凸の高低差も顕著になった。一方、PBS/CO 材では、生分解前は薄茶色であった試験片が $t_m = 1$ か月で既に白色に変化し、その後は t_m の増加に伴って試験片の幅および板厚が減少していく様子が観察される。PBS/CO 材の白色化は、綿繊維の水分吸収や綿糸と母材との界面剥離によるものと考えられる。また、PBS/CO 材の生分解速度は PBS 材と比べて明らかに速いことがわかる。しかし、試験

Fig.3 Photo-picture of biodegraded specimen

片表面の黒カビは $t_m = 5$ か月以降で観察され、カビの発生量は同じ生分解期間の PBS 材と比べて少なかった。これは、生分解による PBS/CO の試験片表面の侵食が PBS 材と比べて大きく、逆にカビの繁殖が抑制されたためであると考えられる。

図 4 (a)および(b)に PBS 材および PBS/CO 材の重量減少率 W_L および平均表面粗さ R_a の生分解試験期間 t_m の増加に伴う変化を示す。図 4 (a)の結果では、PBS 材および PBS/CO 材の W_L の増加割合は、生分解試験開始初期では t_m の増加に伴って徐々に増加し、それぞれの材料で 2 か月および 1 か月以後ではほぼ一定となった。すなわち、生分解は生分解開始直後に徐々に加速し、一定量生分解した後は定常的に進行していくことがわかった。また、定常生分解進行域での t_m の増加に伴う W_L の増加割合は、PBS/CO 材の方が PBS 材に比べて約 2 倍であり、このことから綿糸で複合化することにより生分解速度が増加したことがわかる⁵⁾。

図 4 (b)の R_a と t_m との関係では、PBS 材の R_a は t_m の増加に伴って $t_m = 4$ ヶ月までは直線的に増加するが、その後の増加割合は急激に減少し、 $t_m = 8$ ヶ月以後ではほぼ一定 ($R_a \approx 45 \mu\text{m}$) となった。PBS/CO 材の t_m の増加による R_a の増加割合は PBS 材に比べて大きい、 R_a が一定となった時の粗さ値は逆に約 $27 \mu\text{m}$ と小さかった。また、PBS/CO 材の R_a が一定となるのは $t_m = 4$ か月であり、PBS 材の半分の生分解期間であった。また、両材料ともに R_a が一定へと遷移する生分解試験期間は、試験片表面の目視観察から各材料の生分解が試験片表面全体に進行した生分解試験期間とほぼ一致していることがわかった。このことから、

試験片表面全体がある程度生分解した後は、表面粗さ値はほぼ一定で定常的に生分解が試験片内部へと進行していったと考えられる。

PBS および PBS/CO 材の 1 か月および 5 か月生分解試験した試験片表面の SEM 観察結果を図 5 に示す。PBS 材の $t_m = 1$ か月では生分解による侵食は部分的であったが、生分解された部分では図に示すようにクレタ状の凹凸が観察された。 $t_m = 5$ か月では生分解による試験片表面の凹凸は表面全体に広がり、板厚方向に生分解が進行した様子が観察できる。一方、PBS/CO 材の結果では、 $t_m = 1$ か月で既に試験片表面全体が生分解され綿糸だけが残っている様子が観察される。また、部分的に強く生分解された部分では母材がほぼ完全に脱落し、綿糸と母材との界面剥離が生じたことを示している。さらに生分解が進んだ $t_m = 5$ か月では、綿繊維も腐食し綿糸が部分的に母材から抜けている様子が観察できる。また、試験片の割れも見られ、生分解が板厚方向内部まで進

Fig.4 Weight loss ratio and average roughness as a function of period of biodegradation test

Fig.5 SEM observation of specimen surface after biodegradable test

Fig.6 Schematic showing of biodegradation

行していることがわかる。

以上の結果をまとめると、PBS 材および PBS/CO 材の生分解は図 6 のようになる。PBS 材では、試験片表面の数カ所で生分解が始まり、その部分を核に生分解が試験片表面および内部へ進むとともに、新たな核を作りながら生分解速度が加速される。さらに生分解が試験片表面全体に達すると、定常的に分解が進行した。一方、PBS/CO 材では、生分解試験開始初期で綿糸と母材との界面が優先的に生分解されて界面剥離が生じ、その部分から比較的速い速度で生分解が進行していった。また、水分が綿繊維や綿糸と母材の界面の隙間から試験片内部に浸透し易くなり、PBS/CO 材では試験片内部からも生分解が進行した。

3・2 生分解による強度特性変化 図 7 に PBS 材および PBS/CO 材の生分解前 ($t_m = 0$) および $t_m = 3$ ヶ月生分解試験した試験片の静引張試験の応力-ひずみ関係を示す。PBS 材の応力-ひずみ関係では、生分解により縦弾性係数 E 、引張強さ σ_B および破断伸び δ は低下した。とくに δ の低下は顕著であるが、これは前節の図 4 および図 5 で示したように生分解による試験片表面の凹凸からき裂が発生・成長したことに起因して破断伸び

が減少したものと考えられる。なお、PBS 材の E の低下は、 $t_m = 3$ ヶ月では生分解による侵食が試験片内部まで進行していないことから、主に試験片表面の凹凸によって試験片実断面積が計測断面積よりも小さかったことが原因しているものと考えられる。

PBS/CO 材でも t_m の増加に伴って E および σ_B の低下が見られるが、その低下割合は PBS 材と比べてかなり大きかった。生分解による E および σ_B の著しい低下は、綿糸による複合化によって生分解速度が増加するとともに、生分解による侵食が試験片内部まで進行したためである。一方、 δ については t_m の増加に伴って逆に増加する結果となったが、これは生分解による綿糸と母材との剥離や母材の脆化により綿糸の引拔けが広い範囲で連続的に起こった結果、 δ が増加したと考えられる。

図 8 は PBS 材および PBS/CO 材の σ_B と W_L との関係を示す。PBS 材の σ_B は W_L の増加に伴ってほぼ直線的に減少した。一方、PBS/CO 材の σ_B は生分解前では PBS 材の σ_B と比べて 20% 程度大

Fig.7 Stress-strain curve

Fig.8 Relationship between strength and weight loss ratio

Fig.9 SEM observation of fracture surface after tensile test

大きく、綿糸による複合化によって引張強度が増加したことがわかる⁵⁾。しかし、 σ_B はデータのばらつきが見られるものの W_L の増加に伴って直線的に減少し、 $W_L = 5\%$ ($t_m \approx$ 約1か月)以上ではPBS材の σ_B よりも小さくなった。さらに、 $W_L = 20\%$ ($t_m \approx$ 約4か月)以上では引張試験が出来ないほど試験片が生分解され、引張強度はほとんどなくなった。また、 $\sigma_B \approx 0$ MPaとなる生分解試験期間は図4(b)で示した R_a が一定値となる生分解試験期間とほぼ一致していた。このことから、PBS/CO材では生分解による強度特性の変化を R_a の変化特性からある程度検出できる可能性があることが示唆される。

図8の結果に示すように、 W_L の増加に伴う σ_B の減少割合はPBS材とPBS/CO材で異なる結果となったが、これは図6で示したように生分解過程のメカニズムが両材料で全く違うためである。また、PBS/CO材のデータのばらつきは、異なる試験片間の綿糸の状態や分布の違い⁵⁾によって発生したものと考えられる。

図9にPBS材およびPBS/CO材の静引張試験後の破断面のSEM観察結果を示す。PBS材の生分解試験前 ($t_m = 0$ か月)では破断面の断面積の減少が見られ、延性破壊したことがわかる。また、図に示すように破断面に内部欠陥の痕跡が観察されることから、負荷の増加に伴って延性的に変形した後、内部欠陥からき裂が発生して破壊したものと思われる。しかし、 $t_m = 1$ か月以上の

結果では、図に示すように比較的大きな浸食孔がある部分で破断していたことから、生分解試験後のPBS材の破壊は、生分解による浸食孔を起点にき裂が発生したことにより起こったと考えられる。また、生分解による破断延性の減少は、複数の浸食孔からき裂が発生・成長したことが原因したと考えられる。

一方、PBS/CO材の観察結果では、生分解前の破断面で観察された綿糸の長さは短かいが、生分解試験後の結果では比較的最長い綿糸が観察された。すなわち、生分解前の試験片では綿糸と母材との界面の結合力は強く、母材の破壊によって綿糸が引きちぎられた破断面となっていた。しかし、生分解試験後では生分解が試験片内部まで進行しており母材が脆化するとともに綿糸と母材の界面の結合力は低下したと考えられる。その結果、図に示すように生分解試験後は綿糸の引抜けが生じて比較的最長い綿糸が観察されたものと考えられる。

図10はPBS材およびPBS/CO材の生分解による疲労強度特性の変化を示した結果で、応力振幅 σ_a と破損繰返し数 N_f との関係を示す。ここで、 σ_a は初期サイクルにおける荷重および生分解後の試験片断面形状から繰返し変形が弾性と仮定して求めた最大応力振幅である。PBS材では、 $t_m = 0 \sim 3$ ヶ月の全ての試験で変位振幅25mm(試験可能な最大振幅)でも繰返し数が 5×10^5 回で N_f に至らなかったために同繰返し数で試験を中断した。PBS材の疲労特性については生分解期間が短いことから一概には言えないが、生分解浸食による試験片表面の凹凸が疲労強度に及ぼす影響は小さいようである。一方、PBS/CO材の σ_a と N_f との関係は、 $t_m = 2$ か月の低 σ_a のデータが若干短寿

Fig.10 Relationship between stress amplitude and fatigue life

Fig.11 SEM observation of fracture surface after fatigue test (PBS/CO)

命であったものの各 t_m の結果はほぼ直線的となり、その傾きおよび時間強度は t_m の増加に伴って減少した。すなわち、PBS/CO 材では生分解により疲労破壊が脆性的となり、疲労強度が低下することがわかった。

図 11 は疲労試験後の PBS/CO 材の破断面 SEM 観察結果である。各図の試験の変位振幅 d_a 、生分解試験期間 t_m および破損繰返し数 N_f は図中に示す通りである。生分解試験前 ($t_m=0$ か月) の $d_a=10\text{mm}$ の結果では、破断面の中心部で長い綿糸が観察されるもののその他の部分では綿糸の長さは短かった。 $d_a=15\text{mm}$ の結果では破断面全体的に比較的長さの長い綿糸が観察される。また、図示は省略するが、試験片表面のき裂の数は d_a の大きい試験程多く観察された。すなわち、低振幅の試験では試験片表面から発生したき裂は繰返し数の増加に伴って綿繊維を切断しながら徐々に試験片内部へと成長し破断に至るが、高振幅の試験では母材が脆性的に破壊して綿糸と母材との界面剥離および綿糸の引抜けを生じながら破壊したものと考えられる。

一方、 $t_m=2$ か月生分解試験した結果では、両試験結果ともに比較的長さの長い綿糸が観察されたが、どちらかと言えば高振幅の試験結果の方が綿糸の引抜けは多いようである。また、生分解により疲労試験前から既に界面剥離が生じていたことから、繰返し数の増加に伴って母材の破壊と綿糸の引抜けが同時に進行して疲労破壊するようである。

以上の引張および疲労試験結果から、PBS/CO

材の強度特性の変化は綿糸と母材との界面状態およびその変化とは密接な関係があり、そのメカニズムの解明に重点を置いた生分解特性の考察は、生分解性複合材料の高強度化、強度保証の上でも重要な課題であり、今後の検討課題とする。

4. まとめ

本報では生分解性不織布 (PBS 材) をマトリクス材とし綿糸で複合強化した生分解性複合材料 (PBS/CO 材) の生分解特性および生分解による強度特性の変化について調べた。PBS/CO 材の静引張および疲労強度はともに PBS 材と比べて増加するが、生分解速度は速くなり生分解試験期間の増加に伴って急速に減少した。PBS/CO 材の生分解速度の増加は、生分解による綿糸と母材との界面剥離や生分解が試験片表面と内部の両方から進行することに起因していることがわかった。生分解による急速な強度の低下は、時には生分解を伴うような環境下での成形品の使用に対しては強度信頼性保証の点からも欠点となることがある。しかし、PBS 材および PBS/CO 材の両者の特性をうまく利用すれば高機能を有する生分解性プラスチックの材料設計が可能となり、生分解性プラスチック製品のコスト低減につながる用途拡大への実現の一助となると考えられる。例えば、高強度および高生分解性を有する PBS/CO 材を生分解速度の比較的遅い PBS 材でコーティングや、両材料を多層構造にすることによって生分解速度および生分解による強度低下をコントロールすることが可能であると考えられる。

本研究費の一部は、平成 11 年度文部省科学研究費補助金・奨励研究 (A) (11750609) の援助を得て行なわれた。また、本研究を行なうにあたり多大なご助言をいただいた福井大学工学部小幡谷洋一教授に感謝します。

文 献

- (1) 土肥義治：生分解性プラスチックのおはなし，日本規格協会，(1991)。
- (2) 生分解性プラスチック研究会編：生分解性プラスチックハンドブック，エヌ・ティー・エス，(1995)。
- (3) 山下岩男：〈解説〉生分解性プラスチック (連載)，ポリマーダイジェスト，(1995・8～1996・5)。
- (4) 中山敦好・川崎典起・林和子・相羽誠一，大阪工業技術研究所報告，No. 392，(1998)，17-22。
- (5) 木村照夫・片岡芳章・近藤幸江・高橋哲也，材料，49，(2000)，111-116。
- (6) 木村照夫・竹内正紀・橋本憲・近藤幸江，成形加工，6，(1994)，896-904。