

技術論文

植物性フィラーが PBS 複合プラスチックの分解特性に及ぼす影響

菊谷 有希^{*1)}

Effect of Bio-based Fillers on the Degradation Characteristics of PBS-Based Composite Plastics

KIKUTANI Yuki^{*1)}

本報告では、生分解性樹脂の一つであるポリブチレンサクシネート（以下、PBS）に、セルロースマイクロファイバー（以下、CMF）、竹、桜の粉末をフィラーとして混練したものを 35℃ に保った土中に埋設し、分解性を評価した。桜および竹粉末については、230℃ で 2 時間加熱したもののについても、同様に PBS との複合プラスチックとして分解性を評価した。土壌埋設後、1 か月、2 か月、6 か月、18 か月、26 か月経過後に取り外し、外観観察、重量測定を行い、フィラーの違いによる分解速度の差を調べた。その結果、分解速度の差から 3 グループに分別され、特に 230℃ で加熱処理した竹粉末を入れた PBS 複合プラスチックにおいて、約 14 か月分解を抑制したあと分解が始まるという特徴的な分解特性が観察された。

1. 緒言

近年、プラスチック業界では、マイクロプラスチック問題や脱炭素社会の実現の観点から、プラスチックの使用削減やバイオマス資源の活用が推進されている。その解決策の一つが生分解性樹脂を用いたものであり、樹脂によっては、植物由来のモノマーを用いることで、脱炭素社会・循環型社会への貢献をも謳うものも上市されている。一方で、プラスチック材料が自然環境に流出してしまった際には生分解により自然に還ることが望ましいが、日常利用する間には分解が進まないことが求められるといった、相反する需要も存在する。このことから本研究では、日本の土壌環境において分解される PBS と植物性フィラーを混練した PBS 複合プラスチックを用いることとした。植物性フィラーについては、竹粉末、桜粉末、CMF を選択した。竹および桜は、日本古来より抗菌性があるとされ、日常的に利用されてきたことから、この抗菌性が PBS の分解特性にどのような影響を及ぼすか調査するためである。また、竹については、加熱処理により高い抗菌活性を示すとの知見¹⁾が示されていることから、加熱処理による分解特性への影響も評価するため、あらかじめ加熱処理した竹粉末及び桜粉末もフィラーに用いた。

生分解性樹脂にデンプン等を混ぜることで、分解速度を向上させる取り組みは多い一方で、抗菌性成分を添加して、分解速度を抑制する研究は少ない²⁾。また、加熱処理した竹の抗菌性持続時間についても知見がなかったため、得られた結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 材料

PBS は、BioPBSTM（三菱ケミカル株式会社製）、CMF には、ARBOCEL B800（RETTENMAIER 社製）を使用した。竹粉末は、奈良県内の竹製品製造企業から廃棄される竹粉末を使用し、分級を行ったうえで用いた。桜粉末は、奈良県吉野町内の山林にて倒木したヤマザクラの原木を、奈良県森林技術センターにて乾燥させたあと樹皮を取り除き、粉碎した。更に当センターにて超遠心粉碎機（ZM200, Retsch 社製）を用いて粉碎を行い、スクリーン目開き 0.08 mm を通過したものを用いた。それぞれの粉末を水に分散させ、粒度分布測定装置（MT3300II, マイクロトラック・ベル株式会社製）で粒度分布を測定したところ、各メディアン径は、CMF が 52 μm、竹粉末が 154 μm、桜粉末が 50 μm であった。加熱処理については、定温乾燥機（EO-700B, アズワン株式会社製）を用いて、庫内を 230℃ に設定の上、上記竹粉末および桜粉末を入れ、時折かき混ぜつつ、2 時間加熱した。以上の植物性フィラー 40 wt% と PBS をラボブラストミル（4C150, 株式会社東洋精機製作所製）で 150℃、50 rpm で 3 分間混

表 1 試験に用いたプレート一覧

樹脂	フィラー	配合割合	略号
PBS	なし	0%	PBS100
	CMF	40%	CF
	未加熱竹粉末	40%	nH-B
	未加熱桜粉末	40%	nH-C
	加熱処理竹粉末	40%	H-B
	加熱処理桜粉末	40%	H-C

*1) 環境技術支援科（現：環境・機能材料グループ）

練した。これを熱プレス機（株式会社東洋精機製作所製）で170℃で3分かけて熔融し、170×170×1 mmの正方形の試験用プレート（以下、プレート）に成形した。冷却後、20×20 mmに切り出して、それぞれ重量を測定した。同様に、PBSのみの試料も作成した。これにより、表1の通り6種類のプレートを得た。

2.2 分解促進試験

試験に先立ち、土壌による分解性の違いを調べるためPBSに40 wt%CMFを混練したダンベル試験片を、奈良県内の山地の林床（主な植生はヒノキ、シダ植物、図1）および、中山間地域（主な植生は、イネ科、アブラナ科植物、図2）の地表から10 cm程度の深さに5か月間埋め、分解性に差があるか確認した。その結果、中山間地域に埋めたダンベル試験片では、試験片の表面が黒や白に変色し分解が見られたのに対し、山地の試験片では、ほぼ変色が見られなかった。



図1 山地埋設地と5か月後の試験片



図2 中山間地域埋設地と5か月後の試験片

このことから、分解促進試験では中山間地域の土壌を用いることとした。200 ml ビーカーに土壌、目開き 160 μm のステンレスメッシュ、土壌、プレートの順に乗せ、これを5期間分（1期間につき $n=3$ ）積層し、最上部にも土壌をかけた。このプレート入りビーカーを35℃に温



図3 分解促進試験

（左：プレート埋設状況、右：水浴中に6種類設置後）

めた水浴中に浸け、土壌中の水分が蒸発しにくいように時計皿を被せた。実験開始時に各ビーカーの重量を測定しておき、1週間毎に重量減少分の蒸留水を追加し、土壌中の水分量を一定に保った。

1か月後、2か月後、6か月後、18か月後、26か月後にそれぞれ上部から3枚ずつ取り外して、水道水で土を落とし、24時間以上デシケーター中で乾燥させた後、重量測定に供した。図3にプレートの埋設の様子と分解促進試験中の様子を示す。

3. 結果及び考察

3.1 試験片の外観変化

各プレートを白い紙の上に置き写真撮影を行うとともに、外観観察を行った。図4から6に0, 6, 26か月埋設後のプレートの外観を示す。写真下部の数字は表1のプレートNo.と対応している。なお、一部サンプルの端が欠けているのは別の分析に使用したためである。埋設1か月後にはどのサンプルも変色が始まり、6か月後まではいずれのプレートも形を保っていたが、18か月後にはCFや

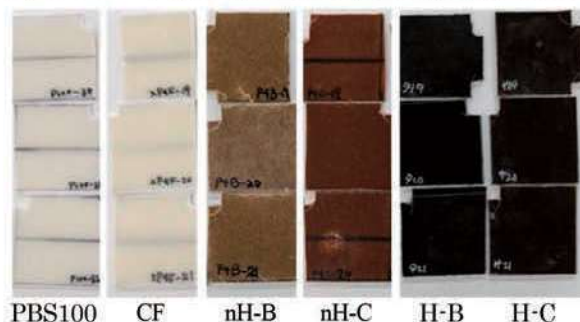


図4 0か月（非埋設）のプレートの様子

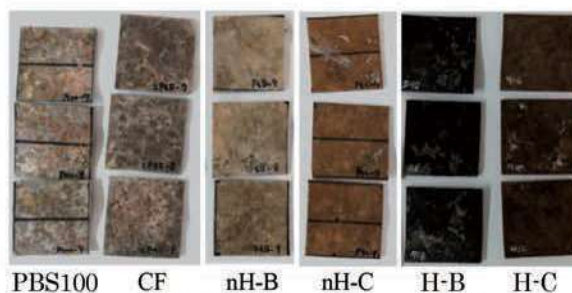


図5 6か月埋設後のプレートの様子

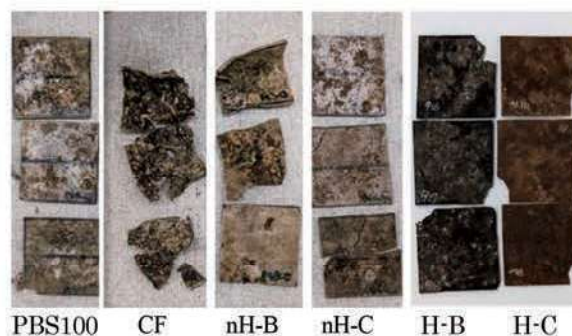


図6 26か月埋設後のプレートの様子

nH-B で変形や脆くなる様子が観察された。26 か月後には、CF は少し触れただけで崩れたため洗浄ができず、重量測定ができなかった。nH-B はおおきな変形はあるものの、他のプレートと同様に洗浄には耐えたため、重量測定を行った。加熱した桜、竹を添加したプレートは、26 か月経過後でも形状を保っていた。

このことから、CF および nH-B では分解の進行が他のプレートよりも早いことが推定された。

3.2 重量測定

各プレートの重量測定により、重量保持率（埋設後重量を埋設前重量で除したもの）を求めた。その結果を表 2 に示す。また表 2 の結果を埋設日数に対する重量保持率でプロットしたグラフを図 7 に示す。分解挙動が 3 つのグループに分かれる結果となった。すなわち、A：一定期間分解せず、その後分解が始まるグループ（H-B）、B：PBS100%と同じ分解挙動を示すグループ（PBS100, nH-C, H-C）、C：PBS100%よりも早く分解するグループ（nH-B, CF）である。特に A の加熱処理をした竹粉末と C の加熱処理なしの竹粉末で大きく分解挙動に差が出ており、加熱処理による竹の抗菌性発現により、PBS を分解する菌類の繁殖を妨げた結果と考えられる。一方で、

桜については加熱処理の有無により分解挙動に違いがないことがわかった。更に加熱処理を行っていない、竹、CMF、桜で比較すると、桜の粉末のみ分解挙動が異なる結果となった。

表 3 に、今回の埋設日数と各プレートの重量保持率から回帰分析を行った結果を示す。指数近似、線形近似、対数近似を検討したが、H-B を除き、線形近似において決定係数は 0.939 以上と良好な直線関係を示した。また、切片はいずれも 0.97~1.01 の範囲に収まっており、0 日目を重量保持率 100%としていることと整合している。以上のことから、本分解促進試験においては、H-B を除き分解反応に線形近似が成り立つものと考え、傾きを分解速度定数 k とみなした。これにより、A から C のグループの傾きの平均を各グループの分解速度定数とすると、PBS100%が属する B のグループを 1 としたとき、A グループは 0.47 倍、C のグループは 2.1 倍の分解速度となることがわかった。続いて、(i)加熱処理した竹を混練した PBS の分解挙動について、(ii)桜粉末が PBS のみと同様の分解速度を示した点について、(iii)PBS のみよりも早い分解挙動を示した竹、CMF について、この 3 点について考察を行った。

表 2 各プレートの土壌中における重量保持率（上段）と埋設日数（下段）

埋設期間	CF	nH-B	nH-C	PBS100	H-B	H-C
0 か月	100% 0 日	100% 0 日	100% 0 日	100% 0 日	100% 0 日	100% 0 日
1 か月	95.8% 32 日	96.9% 32 日	98.6% 32 日	99.0% 32 日	98.6% 34 日	99.3% 34 日
2 か月	91.3% 61 日	94.6% 61 日	97.3% 61 日	97.8% 61 日	100.2% 71 日	95.2% 71 日
6 か月	76.8% 173 日	82.3% 173 日	92.4% 173 日	90.8% 173 日	100.0% 174 日	89.0% 174 日
18 か月	56.7% 547 日	57.7% 547 日	78.6% 547 日	77.4% 547 日	95.5% 547 日	78.8% 547 日
26 か月	- 768 日	43.3% 768 日	67.2% 768 日	73.9% 768 日	84.5% 799 日	75.6% 799 日

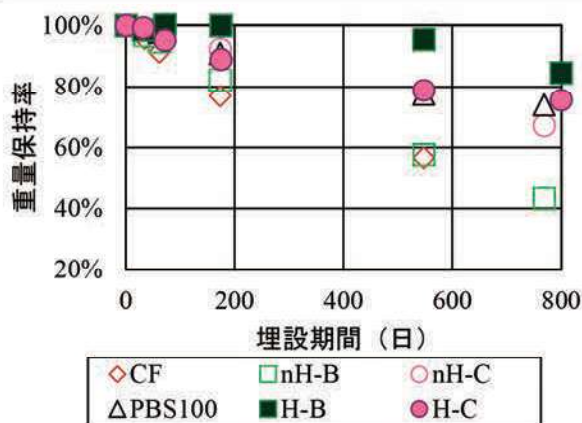


図 7 各プレートの重量保持率

表 3 埋設日数と重量保持率の回帰分析結果

グループ	A	B			C	
プレート	H-B	H-C	PBS100	nH-C	nH-B	CF
相関係数	-0.912	-0.969	-0.987	-0.998	-0.997	-0.975
決定係数	0.832	0.939	0.975	0.997	0.994	0.950
傾き	-1.70e-4	-3.10e-4	-3.57e-4	-4.16e-4	-7.34e-4	-7.68e-4
標準誤差	3.83e-5	3.93e-5	2.87e-5	1.21e-5	2.92e-5	1.01e-4
切片	1.01	0.98	0.99	1.00	0.98	0.97
標準誤差	1.54e-2	1.58e-2	1.12e-2	4.74e-3	1.14e-2	2.62e-2

3.3 植物性フィラーが分解挙動に及ぼす影響

(i) 加熱処理した竹を混練したプレートの分解挙動

H-B では、0 か月から 6 か月まで概ね 100%，すなわち重量が全く減少しておらず、プレートの分解が抑制された。生分解性樹脂は通常、土壤中の水により加水分解されるか、微生物による酵素分解により低分子量化されたあと、微生物により代謝されることで、最終的に水と二酸化炭素に分解される³⁾。本実験で、H-B 以外のプレートでは 1 か月後から速やかに重量減少が始まる一方、H-B では 6 か月まで重量減少が認められなかったことから、今回の実験系では PBS の低分子量化には、加水分解反応よりも微生物による酵素分解反応が優勢であったことがわかる。H-B においては、加熱処理した竹粉末がもつ抗菌性成分がプレート表面の微生物の生育を阻み、分解酵素の放出がなされなかったと推定される。一方で、18 か月後と 26 か月後の H-B においては、重量減少が起きており、6 か月から 18 か月の間に、この抗菌性成分の放出がなくなったことで、酵素分解反応が起こり始めたと考えられる。

続いて、竹の抗菌性成分の持続時間を推定するため、重量減少が起きた 18 か月後と 26 か月後の重量保持率と埋設日数から、H-B でも線形近似ができると仮定して、傾き、すなわち反応速度定数を計算したところ、 -4.35×10^{-4} となり、PBS100%などが属するグループ B に類似する結果となった。また、切片は 1.19 となり、ここから計算される分解開始の埋設日数は 436 日となった。H-B の重量保持率と、この 436 日を PBS100 の埋設日数に加算した PBS100 + 436 d の重量保持率を図 8 に示す。PBS100+436 d の 6 点および H-B の 18 か月と 26 か月から計算される決定係数は $R^2 = 0.973$ と、良好な直線関係となった。ただし、H-B に関して重量減少開始後に 2 点しかデータがないことから、加熱処理した竹粉末の抗菌性成分の持続期間については追加実験による検証が必要と考える。

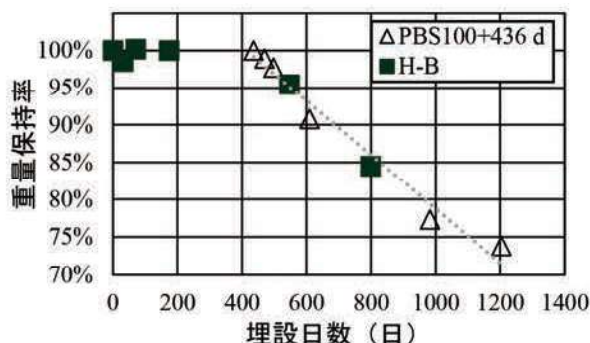


図 8 H-B と PBS100+436 d の重量保持率と埋設日数の関係

(ii) 桜粉末を混練したプレートの分解挙動

桜粉末を混練したプレート nH-C および H-C では、抗菌性を有すると目した加熱処理した竹粉末入りプレート (H-B) と同様に、抗菌性がないと考えられる CMF 入プレート (CF) と異なる挙動をしており、PBS100 とほぼ同じ分解速度を示した。通常、デンプンや木粉は生分解性樹脂の分解を促進する²⁾働きがあると報告されているが、桜粉末では分解を促進も抑制もしない結果であった。また、竹粉末と異なり、230°C で加熱処理したものと加熱処理していない桜粉末の間で、分解特性は一致した。これにより、どの木粉でも加熱するだけでは PBS の分解を抑制するだけの抗菌性を獲得できるわけではなく、竹の特性であることが裏付けられた。一方で、PBS100 とほぼ同じ分解速度だった理由として、竹のような強い抗菌性はないものの、桜粉末自身を分解させない程度の弱い抗菌性を有しているものと考えられた。ヤマザクラの樹皮にはサクラネチンやクマリンなど抗菌性をもつ成分が含まれることがわかっており、今回使用したサンプルでは樹皮は剥いで粉碎したものの、混練中にクマリン特有の甘いバニラ様の芳香があったことから、これらの抗菌性成分が含まれていた可能性はある。今後、PBS の残存量を測定することで、フィラーが分解されているかを調査する予定である。

(iii) 竹、CMF を混練したプレートの分解挙動

加熱処理をしていない竹粉末、および CMF を混練したプレート nH-B と CF では、PBS100%のプレートと比較して、約 2 倍の分解速度を示した。先に述べた通り、木粉等を混練することで分解速度を向上する試みは報告例が複数あり、本研究でも同様の結果になった。また、nH-B と CF では分解挙動が一致しており、フィラーのメディアン径が竹粉末で 152 μm 、CMF で 52 μm と 3 倍の粒径差は分解速度に影響しないことがわかった。一方、加熱処理の有無以外で違いのない nH-B と H-B の分解挙動の違いから、加熱処理が分解性の差を生む要因であるといえる結果となった。

4. 結言

PBS に木粉（竹、桜）や CMF を 40 wt% 添加したサンプルについて、35°C 一定環境下で土壌分解実験を行い、フィラーの違いによる分解特性への影響を調べた。その結果は以下の通りである。

- 1) 分解速度に違いが見られ、分解速度が遅いものから順に、A：加熱した竹粉末のグループ、B：未加熱の桜粉末、加熱処理した桜粉末、PBS100%のグループ、C：未加熱の竹粉末と CMF のグループの 3 つに分かれた。
- 2) 230°C で加熱処理した竹粉末を含むプレートでは、少

なくとも 6 か月は加熱した竹に由来する抗菌性により分解が全く進まず、18 か月後以降の分解挙動から、約 14 か月間抗菌性成分の効果があったと推定された。

- 3) 桜粉末については、弱い抗菌性により桜粉末自身の分解を妨げ、PBS のみが分解されている可能性を示した。
- 4) 未加熱の竹粉末と CMF は、PBS に対し分解速度を約 2 倍にする効果が認められた。

参考文献

- 1) 琴原優輝, 勝圓進, 藤原永年, プラスチック成形加工学会誌, 37, [3], pp.126-130, 2025
- 2) 佐藤勲征, 特許第 3646193 号「生分解速度が制御された生分解性樹脂組成物およびその製造方法」
- 3) 岩田忠久, マテリアルライフ学会誌, 32, [2], pp.25-31, 2020