

海洋分解性プラスチックの劣化評価

Evaluation of Degradation of Marine Biodegradable Plastics

材料技術部 繊維・高分子科 小林慶祐 大竹翔太 遠藤悠都
材料技術部 分析・化学科 添田友貴

マイクロプラスチックへの対策として海洋分解性プラスチックの開発が進められている。工業製品への適用を目指し、紫外線による劣化試験と海水を用いたかけ流し試験を実施した樹脂（ナイロン：近年海洋分解性が報告された）について、劣化に関する知見を得る目的で材料強度、表面の劣化を評価した。SAICAS を用いて表面を切削した試料を熱重量分析、燃焼オンセット温度の評価することで、劣化の定量を行うことができた。一方で、強度との相関が取れていないため、寿命の予測にはさらなる解析が必要である。

Key words: 海洋分解性プラスチック、ナイロン 6,66 共重合体

1. 緒言

マイクロプラスチックの対策として海洋分解性プラスチックが開発されている。県内では、海洋フロートが生産されており、この製品は波や漂流物との接触などにより表面が削れることにより、マイクロプラスチックの原因となることから、海洋分解性プラスチックへの樹脂代替の可能性がある。この製品に適用する上で、海洋製品として寿命を予測することが難しいことが課題となる。海洋分解特性の評価方法の開発は進められているが、一般的なプラスチックの劣化の影響を考慮した複合的な評価方法についてはほとんど検討されていない。海洋フロートの使用環境は、海水面に浮いているため、微生物量は少なく、紫外線、波や漂流物との衝突などの複合的なプラスチックの劣化環境であることが予想される。

本研究では、海水面（微生物少）での紫外線と海洋分解に焦点を当て、材料の表面近傍の劣化現象を明らかにすることで短時間での劣化や分解を評価するための知見を得ることを目的とした。

2. 実験

2. 1. 選定樹脂

試験には、東レ株式会社製のナイロン 6、66 共重合体(95:5、以降の表記: Ny)、BASF ジャパン株式会社製のポリブチレンアジペートテレフタレート（以降の表記: PBAT）、県内企業で使用しているアクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体(以降の表記: ABS)を用いた。Ny は、すでに市販及び量産化されている材料であり、近年、海洋分解性があると報告¹⁾があり、注目が集まっている。また、生分解性はあるが、海洋分解性の認証は取得していない PBAT 及び生分解性のない ABS を用いた。

2. 2. 試料作製及び評価フロー

樹脂ペレットをホットプレス機でシート状にした後に、各温度で結晶性を向上するために熱処理した。試験片は、四角形のシート（約 5[cm]角）及びシートからダンベル型試験片（JISK6521）を作成した。

作成したシートは、紫外線(UV)による劣化を模擬するため、キセノンランプ試験機（スガ試験機: SX75Z）を使用した。条件は、放射照度 180[W/m²]、ブラックパネル温度 63[°C]、湿度 50[%]、照射 102[min]及び照射降雨 18[min]で 100 サイクルとした。

UV 試験後に、海水によるかけ流し試験を実施した。海水は、県産海洋研究センターの沖合から採水されたものを用いた。約 10[L]の海水を水槽に張り、それよりも多くなると溢れて排水されるように加工し、10[L/日]海水が入れ替わるように注水した。試料は、海水に浮かべ始めてから 7 日後、14 日後及び 40 日後に回収した。回収後は、水道水で洗浄し室温で乾燥した。

次の試料について、①作成したまま(Ny, PBAT, ABS)、②UV 試験(NyUV, PBATUV)を実施、①②に対してかけ流し試験を実施及び未実施の試料をそれぞれ作成し評価した。

2. 3. 評価方法

ダンベル型試験片を用いて、引張試験（島津製作所: AGX-V）を行った。また、物理的な変化を評価するために、シート状の試料については、重量測定、厚み測定（マイクロメーター）、表面観察（HIROX: デジタルマイクロスコープ RH-2000 及び日本電子: 走査型電子顕微鏡）、SAICAS（ダイプラ・ウィンテス: SAICAS-EN 型）を用いて切削強度を評価した。重量測定の前には状態調整を(23[°C]、50[%]、24 時間以上)を実施した。化学的な変化を評価するために、フーリエ変換分光光度計（ThermoFischer: FT-IR、ATR 測定）、SAICAS により表面から 10[μm]まで切削した試料について熱重量分析装置(TA インストルメンツ: SDT650)を用いて室温から 600[°C]まで、20[°C/min]、乾燥空気中の条件下で劣化評価した。SAICAS では、水平方向 1.0[μm/s]、垂直方

向 0.1[$\mu\text{m/s}$]、300[s]、ダイヤモンド条件で、30[μm]まで切削し、その強度を測定した。

3. 結果と考察

3. 1. 引張試験

引張試験は、23[$^{\circ}\text{C}$]、50[%]、引張速度 10[mm/min]、条件下で行った。試験片は事前に 23 [°C]、50[%]で 24h 以上状態調整を行った。各試料(N=3、ABSのみ N=2)について、かけ流し日数に対する平均破断応力、平均弾性率、平均破断ストロークひずみを図 1(a: Ny, b: NyUV, c: PBAT, d: PBATUV, e: ABS)に示す。Ny はかけ流し試験により弾性率が向上($P < 0.05$)し、ストロークひずみが低下($P < 0.05$)する傾向が見られた(図 1(a))。かけ流し試験実施前(0 日後)の場合、54.3 [N/mm²]であるのに対して、7 日後は 57.4、14 日、40 日後はそれぞれ 45.1、44.1[N/mm²]であった。NyUV では、0 日後の破断応力は 36.0[N/mm²]であるのに対して、7、14 及び 40 日後にそれぞれ 40.9、37.4 及び 38.1[N/mm²]と有意差は認められなかった ($P > 0.05$)。PBAT については、0、7、14 及び 40 日後にそれぞれ 27.0、25.3、32.2 及び 32.7 [N/mm²]であった。PBATUV では、0、7、14 及び 40 日後にそれぞれ 12.7、13.0、12.5 及び 12.6[N/mm²]で有意差は認められなかった ($P > 0.05$)。ABS では、0、7、14 及び 40 日後にそれぞれ 43.3、39.7、42.7 及び 42.9[N/mm²]で有意差は認められなかった ($P > 0.05$)。NyUV、PBAT (40 日の弾性率を除く)、PBATUV 及び ABS の弾性率及びストロークひずみについては、いずれも $P > 0.05$ であり有意差はなかった。Ny では、かけ流し試験による劣化で表面が硬化したと考えられる。

図 2 に、かけ流し試験 0 日後(a)及び 40 日後(b)の Ny と NyUV、PBAT と PBATUV の破断応力を示す。0 日後の試料は、Ny 及び PBAT の破断応力は、UV 試験後に UV 試験をしていない試料に対して、それぞれ 66.9、47.0[%]であった。かけ流し試験 40 日後では、Ny 及び PBAT の破断応力はそれぞれ 74.2、33.2[%]であった。0 日後ではかけ流し試験を行っていないが、Ny 及び PBAT いずれも UV による影響が大きかった。また、かけ流し試験により Ny の破断応力は低下 ($P < 0.05$)したが、UV 試験を行った場合には、かけ流し試験後も有意差が認められなかったことから、UV による表面の劣化が支配的な状態であることが予想される。

3. 2. 重量及び厚みの変化

図 3 にかけ流し試験前後の重量の変化割合を示す。Ny 及び NyUV の重量は、かけ流し試験の前後で増加した。PBAT、PBATUV 及び ABS は減少する傾向であった。かけ流し試験で増加した要因として、塩分や藻などの付着が考えられる。しかしながら、ナイロンは、一般的に吸水率が高いため、状態調整だけでは水分を除去

できず、吸水により重量が増加したと考えられる。また、UV により吸水量が低下していることから、吸水特性の要因であるアミド基が UV により減少したと考えられる。公表できる範囲で、同じ実験や測定を読者が試みた場合の指針となるような内容を記載する。

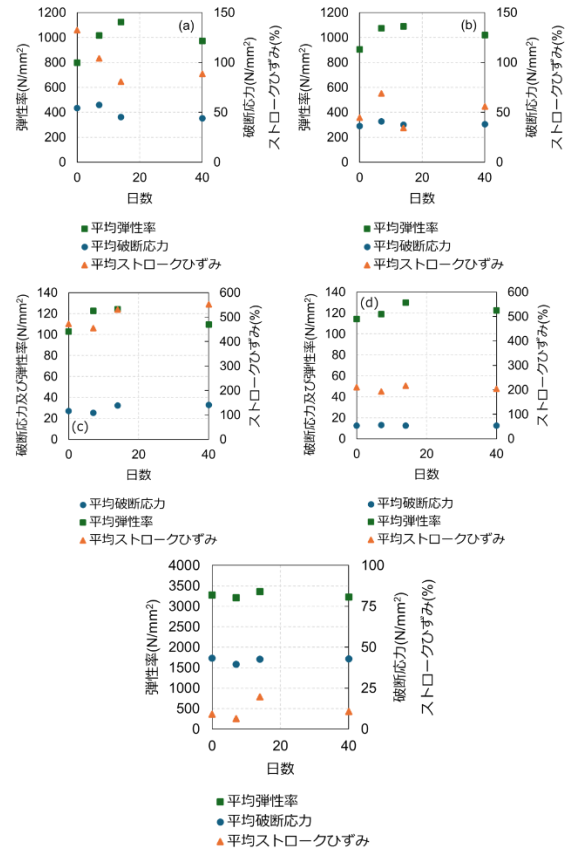


図 1 かけ流し試験による強度への影響

(a : Ny, b : NyUV, c : PBAT, d : PBATUV, e : ABS)

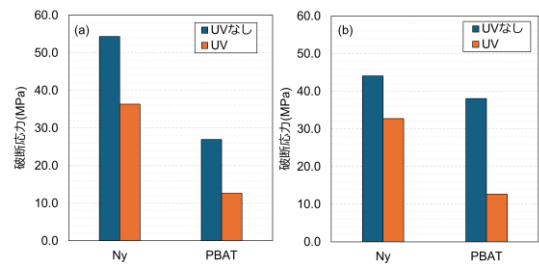


図 2 UV とかけ流し試験のによる破断応力への影響

(a : 0 日後, b : 40 日後)

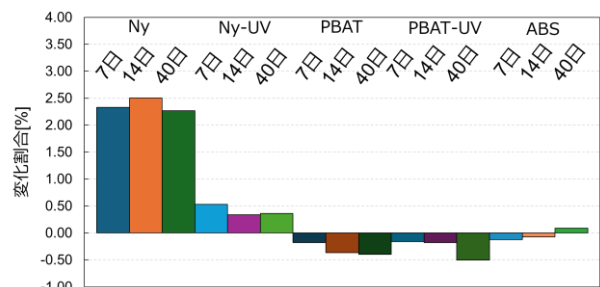


図 3 試料かけ流し試験前後の重量変化

図4に、試験シート上で5点の厚さの測定結果を示す。かけ流し試験前後で、おおよそ同じ位置の測定を行った。厚くなる傾向が見られたが、測定位置の微小なズレが厚さの測定値に影響を与えるため、本測定方法による厚みの変化を用いた定量的な劣化評価は困難であると考えられる。

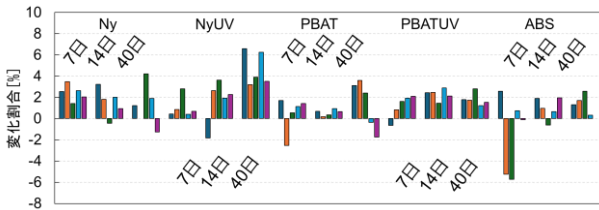


図4 試験のかけ流し試験後のシート厚さの変化割合

3. 3. 試料表面の観察

かけ流し試験により、表面への付着物などが残っているか確認するために試料表面を観察した。図5にデジタルマイクロスコープにより得られた観察画像を示す。いずれの試料表面も、試験前にはプレス時の傷の転写や付着物が見られた。試験後、PBATのUV試験を行った試料に関しては、黄色が強くなった。分光測色計で測定したところ、黄色に関するb値が3.9からUV試験により9.8へ、更に40日間のかけ流し試験により17.15へ増加した。このことから、UVによる劣化、かけ流し試験による劣化がいずれもあることが示唆された。Nyについては、かけ流し試験後に白く濁ったような箇所が確認された。

これについて確認するために、SEMを用いて観察した(図6)。Ny及びNyUVは、かけ流し試験により表面に割れが生じている様子が見られる。未処理(0日)の試料では、UV試験の有無にかかわらず割れが見られなかったことから、かけ流し試験による加水分解や微生物分解などが要因として考えられるが、現時点で原因の特定には至っていない。PBATに関しては、Nyのような割れが見られなかったことから、表面の形態的な崩壊ではなく、UVによる分子鎖切断などに伴う化学的な変色であると考えられる。

3. 4. FT-IR 測定

UV試験及びかけ流し試験の影響を評価するために、ATR測定により、試料表面の分析を行った。測定した結果を図7(a: Ny, b: NyUV, c: PBAT, d: PBATUV)に示す。いずれのサンプルについても、赤外スペクトルに明確なピークの変化は確認できなかった。このことから、3.2節で推察したアミド基の減少などの化学的な変化は、FT-IR(ATR法)の感度では検出できないほど微小な表面層のみで起きているか、物理的な構造変化が要因であることが示唆される。

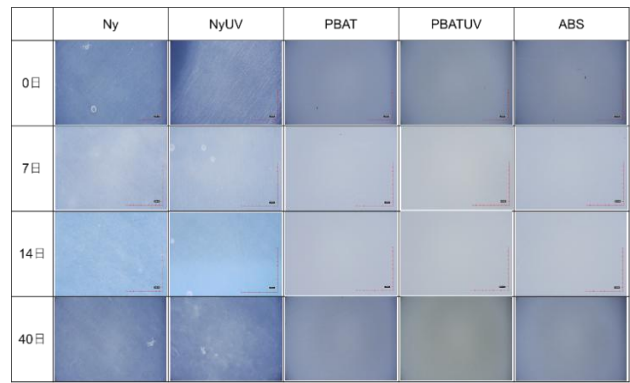


図5 マイクロスコープによる観察画像

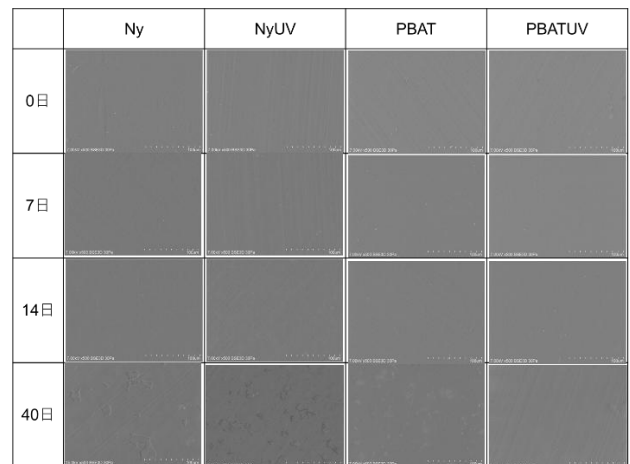


図6 各シートのSEM観察画像

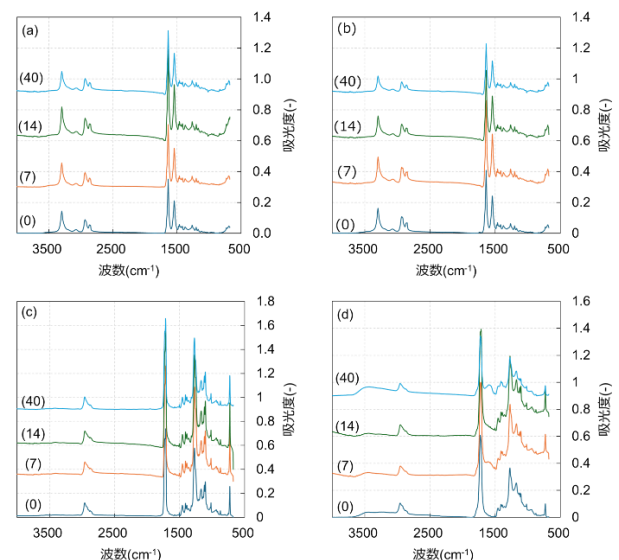


図7 かけ流し試験日数ごとの赤外スペクトル
(a: Ny, b: NyUV, c: PBAT, d: PBATUV)

3. 5. SAICASによる切削強度評価

試料表面の微小な物性変化を評価するため、Ny及びPBATについて、UV試験なし・あり(0日後)、及びかけ流し試験14及び40日後の表面から深さ30[μm]まで

の切削強度を測定した。SAICAS では、水平力（切削抵抗）と垂直力（刃を切り込む方向の抵抗）をそれぞれ評価できる。

Ny の結果（図 8）を見ると、水平力は UV 試験やかけ流し試験による大きな変化は見られなかった。一方で垂直力は、かけ流し試験と UV により大きくなる傾向が確認された。水平力が変わらず垂直力が増加した要因としては、3.2 節で述べたように Ny は吸水性が高いため、かけ流し試験による海水の吸水、あるいはそれに伴う表面の膨潤・変性が刃の侵入に対する抵抗（垂直力）に影響を与えた可能性が推測される。

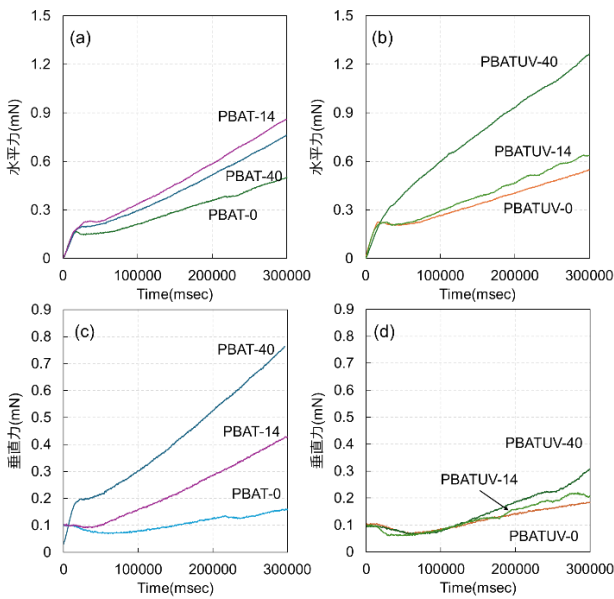


図 8 SAICAS による測定結果 (Ny)

PBAT の結果（図 9）を見ると、水平力は UV 試験及びかけ流し試験により大きくなる傾向を示し、垂直力はかけ流し試験でのみ大きくなる傾向であった。これは、かけ流し日数が経過するにつれて切削抵抗が増加し、材料表面が硬化したことを示している。この表面硬化は、UV による分子鎖の切断や、海水中の水分による加水分解が表面近傍で進行した影響と考えられる。

本測定により、劣化に伴う表面の硬化等の傾向を定性的に捉えることができた。しかしながら、SAICAS による測定値は材料表面の微細な凹凸や傷（3.3 節の SEM 観察で見られた割れ等）により大きく影響を受けるため、絶対値を用いた定量的な劣化評価には限界があると考える。したがって、SAICAS を単独の強度評価装置として用いるよりも、劣化が進行している表面層のみを削り出し、他の分析機器の測定試料として活用することが有用であると考えた。

3. 6. 熱重量分析 (TGA) 測定

UV 及びかけ流し試験による試料の劣化状態を評価

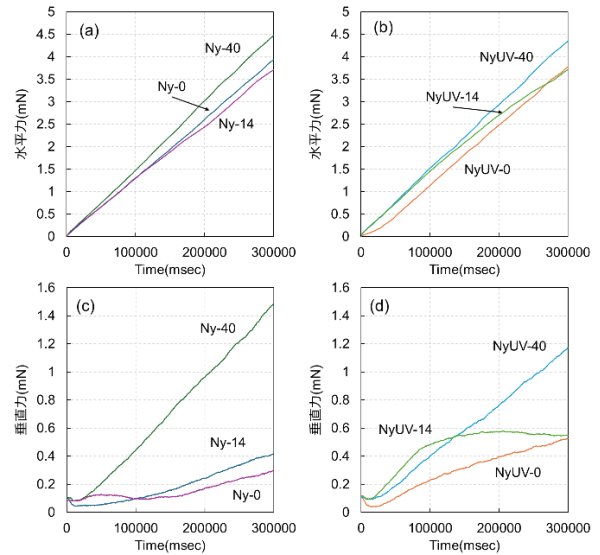


図 9 SAICAS による測定結果 (PBAT)

するために、SAICAS を用いて試料表面を切削し、切削片を TGA により分析した。UV 試験を行った試料については、試料表面から約 10[μm]切削した試料を用いた。この試料に対して、TGA を実施し、燃焼により重量が減少し始める温度をオンセット温度にて評価した（図 10）。Ny は、かけ流し試験により 421.7[$^{\circ}\text{C}$]から 40 日後に 412.7[$^{\circ}\text{C}$]へ低下した。NyUV では、421.8 から 413.2[$^{\circ}\text{C}$]に低下した。PBAT では、421.7[$^{\circ}\text{C}$]から 386.6[$^{\circ}\text{C}$]に低下した。また、PBATUV では、368.4[$^{\circ}\text{C}$]から 343.2[$^{\circ}\text{C}$]まで低下した。UV 試験により、分子鎖の切断や海水によるかけ流し試験で劣化したことが示唆された。Ny では、UV 試験とかけ流し試験の影響がほぼ変わらず、UV 試験によりかけ流し試験による劣化は促進されなかった。Ny では UV 試験により破断応力の低下が起きているにも関わらず UV によりオンセット温度は変わらないことから、TGA で検出できない劣化又は構造の変化が強度に影響することが分かった。

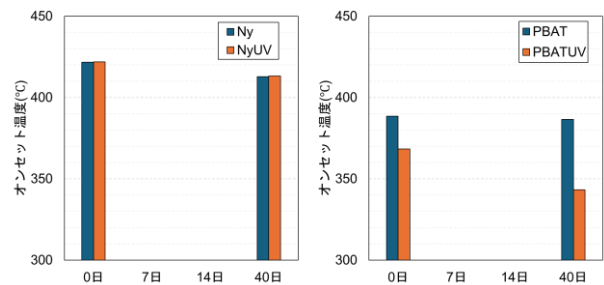


図 10 各試料の熱重量分析におけるオンセット温度

4. 結言

海水面（微生物少）での紫外線と海洋分解に焦点を当て、材料の表面近傍の劣化現象を明らかにすることで短時間に劣化又は分解を評価するための知見を得る

ことを目的として評価した。今回の試料は、UVの影響の有無がかけ流し試験にどういった影響を与えるのか明確となるように紫外線吸収剤が入っていない材料を使用した。今回準備した試料に対する各評価では次のことが分かった。Nyについて、UV試験又は海水のかけ流し試験により弾性率が向上し、ストロークひずみが低下する傾向が見られた。一方で、UV試験後の試料に関しては、かけ流し試験によるオンセット温度の低下は見られなかった。重量や厚みから分解等を議論することは困難であった。表面観察から、UVやかけ流しによる劣化について定性的に確認をすることができた。FT-IRでは、表面の変化を評価することはできなかった。SAICASにより、表面を削り取った試料を用いることで、劣化を定量化することができることが分かった。一方で、強度との相関を取るのは困難であり、より高感度の分析が必要であると考えられる。

今回の劣化促進条件では、微生物による分解の影響は不明瞭であり、加水分解やUV等の物理的・化学的な劣化因子が支配的であったと考えられる。また、海洋フロートへの海洋分解性プラスチックを想定すると、波や浮遊物の衝突が考えられるので衝撃強度の評価が必要であると考え。今後は、強度や衝撃などの寿命の設定と、これらの結果を統合することにより、例えば樹脂シートのどのくらいの深さまで、どのくらいの速度で、UVやかけ流し試験の影響が進行するのかと複合的な評価を行うことで寿命予測する手法の開発につながると考える。

参考文献

- 1) ”これまで分解しないとされていた市販の釣り糸が海洋で生分解することを発見しました” .NEDO.
https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101850.html, (参照 2026-2-25).