

生分解性ロープの土中分解性・耐候性の評価

西村美郎^{*1}、平石直子^{*2}、石田利夫^{*3}、石田健太郎^{*3}

Biodegradation and Photodegradation of Biodegradable Ropes

Yoshiro NISHIMURA^{*1}, Naoko HIRAIISHI^{*2}, Toshio ISHIDA^{*3}, and Kentaro ISHIDA^{*3}Mikawa Textile Research Center, AITEC^{*1*2}, Ishida Rope Co., LTD^{*3}

ポリ乳酸を中心とした各種の生分解性繊維を用いてロープを試作し、全国4ヶ所（愛知県、石川県、大分県、福島県）の土中に3年間に渡って埋設試験し、繊維の形状、繊維度、組成及び土壌の違いが生分解性に及ぼす影響について検討した。また、屋外暴露、促進劣化試験を行い、屋外の使用についての耐久性についても検討した。その結果、ポリ乳酸繊維は、埋設場所にかかわらず生分解速度は遅く、3年間埋設した後も、形状を保っており、強度も60%以上を保持していた。生分解性は、構成繊維が細いほど分解が進んでいた。また、屋外3年間暴露しても強度保持率は60%以上あり、屋外で十分使用できると考えられる。

1.はじめに

バイオマスを原料とし、生分解性を持つポリ乳酸は、近年、石油資源枯渇や地球温暖化の防止対策として期待されている。このポリ乳酸から作られる繊維製品も、農業・林業・土木・建設などの各分野において徐々に使用されている。このため、これらの製品の実際の使用に関して、分解性や耐久性の評価が必要となってきた。

ポリ乳酸繊維の生分解、加水分解については、多くの研究者によって報告されている。たとえば、辻らは¹⁾²⁾、土中や酵素等によるポリ乳酸の分解性について報告している。また、西原ら³⁾、玄⁴⁾は、ポリ乳酸繊維の加水分解について報告している。しかし、多くは実験室レベルで行われた結果であり、フィールドでの試験と比較したものはほとんどない。唯一、生分解性プラスチックの分解挙動を評価するための大規模なフィールドテスト⁵⁾は、生分解プラスチック研究会（BPS）と工業技術連絡会議物質工学会部高分子分科会が実施している。フィルム状の各種生分解性プラスチックについて全国63ヶ所で土中埋設試験を最大20週間まで行っている。ポリ乳酸では、分解による重量低下は観察されず、強度データのばらつきが大きいという結果が報告されている。これは形状がフィルム状であるためであると説明されている。一方、ポリ乳酸の紫外線劣化などの耐候性については、報告は少ないが、辻ら⁶⁾⁷⁾により発表されている。

以上のように、ポリ乳酸の分解に関して多く研究が行われているが、ポリ乳酸製品の土中での長期間における分解性や屋外耐久性についてはほとんど分かっていないのが現状である。

本研究では、生分解繊維ロープを試作し、実際に全国4ヶ所で長期間（3年間）にわたって埋設、屋外暴露を行う。このフィールド試験では、使用する生分解繊維の組成、形状、繊維度の違いによる分解性、耐久性の違いについて検討した。

2.実験方法

2.1 生分解性繊維

実験に使用した11種類の生分解性繊維の組成と強伸度を表1に示す。

表1 生分解性繊維

N o	原系組成	強度 (CN/dtex)	伸度 (%)
1	PLA*モノフィラ	3.89	23.2
2	PLA/PBS**=9:1 ブレンド	3.81	25.0
3	PLA/CP***=5:5 ブレンド	2.66	22.1
4	PLA テープ	2.70	28.1
5	PLA マルチ（白）Y	4.02	27.8
6	PLA マルチ（緑）Y	3.54	29.2
7	PLA スパン Y	2.24	36.1
8	PLA 巻縮糸	3.32	34.4
9	PLA マルチ T	4.72	25.1
10	PLA マルチ K	2.79	31.6
11	PLA/PBS=7:3 ブレンド	3.60	26.0

*PLA：ポリ乳酸

**ポリブチレンサクシネート

***澱粉系樹脂

*1 三河繊維技術センター 加工技術室（現企画連携部）

*2 三河繊維技術センター 加工技術室

*3 石田製綱株式会社

2.2 ロープの製造及び特性

ロープの製造は、表1に示される原糸を用い、石田製綱(株)において行った。試作したロープの構成、強伸度を表2に示す。

表2 生分解性ロープの特性

No	ロープ構成	直径 (mm)	強力 (kN)	伸度 (%)
1	(500D×6×3)×21	12	9.15	27.7
2	(520D×6×3)×21	12	7.98	29.3
3	(500D×6×3)×21	12	9.14	42.0
4	(1200D×3×3)×13	12	8.02	27.7
5	(500D×8×3)×17	12	12.2	47.0
6	(500D×8×3)×16	12	11.4	48.3
7	(270D×3×5×3)×21	12	8.24	59.0
8	(420D×10×3)×16	12	12.1	57.0
9	(1000D×6×3)×11	12	13.3	42.0
10	(1000D×6×3)×11	12	10.7	54.0
11	6×3	3	0.18	32.0

2.3 土中埋設試験

試験場所は、農地、海岸、林間、宅地の4ヶ所で3年間に渡って行った。農地として愛知県岡崎市の愛知県農業大学校、海岸として石川県珠洲市、林間として福島県、宅地として大分県で行った。ロープは、土中約10～30cmの位置に埋設し、4ヶ月毎に掘り出し試料とした。福島県でのロープ埋設状況を図1に示す。



図1 ロープ埋設状況（福島県）

2.4 屋外暴露試験

屋外暴露試験は、三河繊維技術センター豊橋分場の屋上で3年間行った。暴露面は南面に向け、水平に対して約33度傾斜させ、架台の高さ床上約1mであり、図2に暴露状況を示す。ロープは、4ヶ月毎にサンプリングした。



図2 屋外暴露状況

2.5 紫外線促進劣化試験

促進劣化は、サンシャインウエザーメータ（スガ試験機(株)製 WEL-SUN-HC(H)型）を用いて所定時間照射（最大1200時間）後に取り出してサンプルとした。

2.6 高温高湿試験

環境試験機(株)カトー製 SSE-25CRTA)を用いて、70℃、90%の環境で、所定時間放置（最大120時間）後、サンプルとした。

2.7 特性評価

ロープの強伸度は、定速緊張形ロープ引張試験機 HTH-100KN（(株)島津製作所製）を用いて、JIS L 2705に従い、つかみ間隔約50cm、引張速度15cm/分で測定した。原糸の強伸度は、引張試験機（オリエンテック製 RTC-1250）を用いて、つかみ間隔200mm、引張速度200mm/min、温度20℃、相対湿度65%で測定した。分子量及び分子量分布は、東ソー(株)製のゲル浸透クロマトグラフ（GPC-H8020）を使用し、溶離液にクロロホルムを用いた。測定条件は、カラム温度40℃、流速1ml/minとした。ロープ表面は、走査型電子顕微鏡（日本電子(株)製 JSM5200）を用いて観察した。ロープの重量は、水洗いした後、室内で乾燥し、測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 土中埋設

図3に、愛知県岡崎市（農地）で土中埋設後のロープ（No.1 から No.5）の強度保持率を示す。生分解性があるといっても、本研究に使用したポリ乳酸系のロープの場合は強度の低下は全体に少なかった。最も強度保持率が低下した(約60%)試料は、ポリ乳酸マルチフィラメントを用いたロープ（No.5）であった。この結果から、構成繊維の繊度（太さ）すなわち表面積が生分解性に影響していると考えられる。ロープの破断伸度の変化及び重

量の変化を図4、図5に示す。ロープの破断伸度は、強度変化と同様な結果となった。重量変化の測定では、土中埋設後の土の付着などで重量が増加し、生分解による重量の低下は観察されなかった。

異なる場所に埋設したロープの強度保持率を図6に示す。伸度、重量も同様の結果となり、場所による違いは見られなかった。

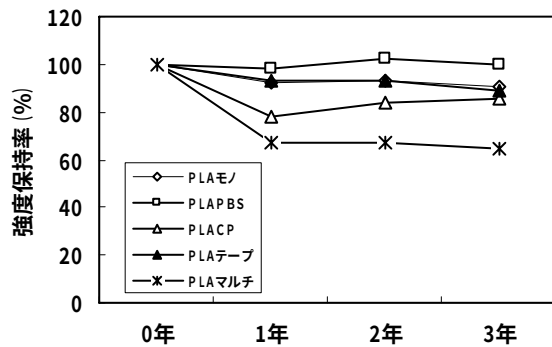


図3 ロープの強度保持率（岡崎市土中）

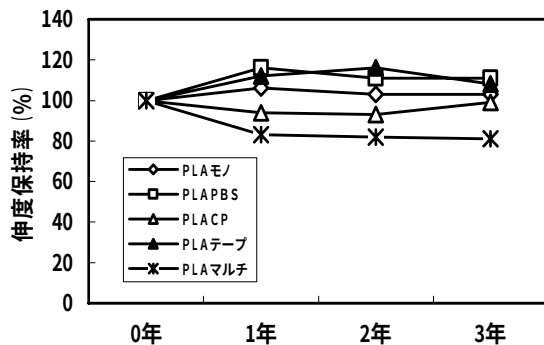


図4 ロープの伸度保持率（岡崎市土中）

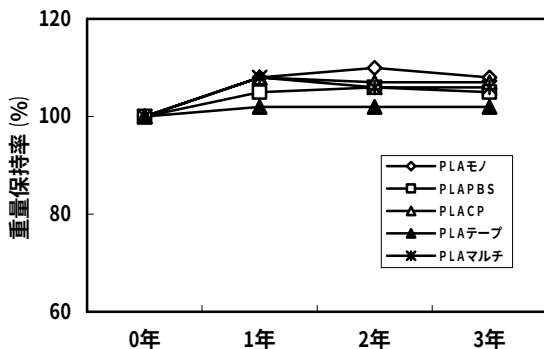


図5 ロープの重量保持率（岡崎市土中）

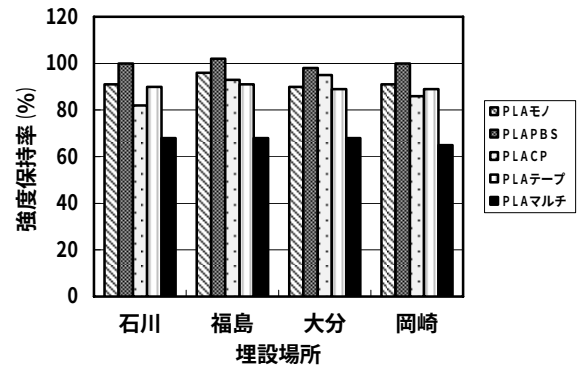


図6 ロープの強度保持率（場所による違い）

表3に岡崎市土中に3年間埋設後のロープの分子量変化を示す。一般に、土中の微生物等により生分解すると分子鎖が切断し分子量が低下する。しかし、今回の試験では分子量が若干低下するものの大きな低下は見られなかった。今後は、サンプル採取数を増やすなど、測定データの再検討が必要である。

図7には、PLAロープを岡崎市埋設3年後の外観写真及び電子顕微鏡写真を示す。埋設後の繊維表面には、生分解による侵食があまり観察されなかった。

表3 埋設前後の数平均分子量（岡崎市）

No	サンプル	埋設前	3年後
1	PLA モノ	116,300	73,400
2	PLAPBS	76,900	57,000
3	PLACP	57,000	56,800
4	PLA テープ	50,700	50,300
5	PLA マルチ	57,300	53,600



外観

電子顕微鏡写真

図7 3年間岡崎市埋設後の PLA ロープ(No.1) の表面

3.2 屋外暴露

屋外暴露試験による強度変化を図6に示す。屋外暴露による劣化は、土中埋設と同様の傾向を示した。また伸度、分子量とも同様な結果であった。

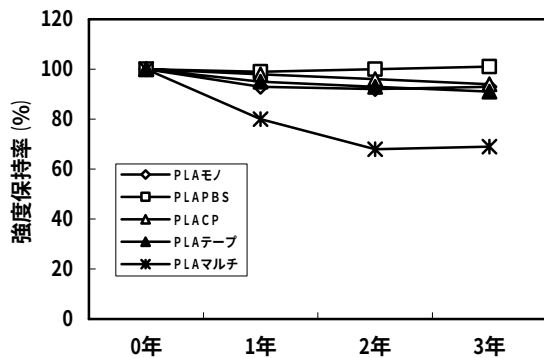


図6 ロープの強度保持率（屋外暴露）

3.3 促進劣化

促進劣化用の試料として PLA/PBS ブレンドロープ (No.11)を使用した。図7にサンシャインウエザーメータによる促進劣化後の強伸度変化を示す。照射時間の増加とともに強度は低下し、1200 時間で強度は約半分になった。一方、伸度はほとんど変化がなかった。

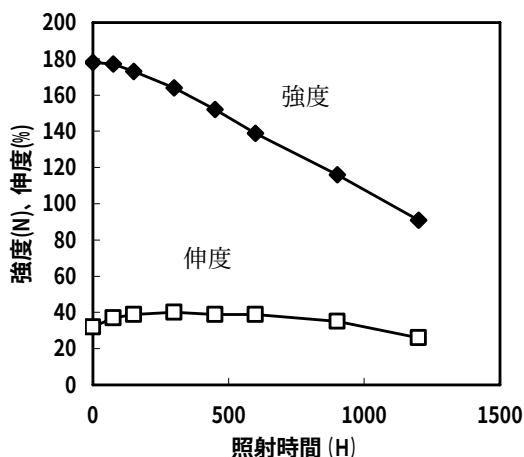


図7 サンシャインウエザーメータによる促進劣化

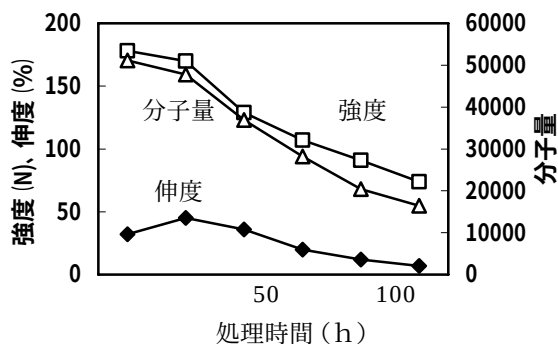


図8 高温・高湿試験による強度、伸度、分子量変化

ポリ乳酸系のロープの土中埋設3年間の試験では、ほとんど生分解されなかった。我々の研究⁸⁾では、堆肥中においてポリ乳酸繊維は非常に速く、1週間程度で分解することを確認した。また、ポリ乳酸の分解は、高温・高湿度で促進される⁹⁾こと示した。そこで、今回のサンプルが高温高湿度の状況ではどうなるかを検討した。

図8に70℃、90%の環境試験機中での、処理時間と強伸度、分子量の関係を示す。処理時間の増加とともに強度、伸度、分子量が低下した。強度の低下挙動と分子量の低下挙動は、ほぼ同様であった。以上のことから、加水分解により分子鎖が切断され、結果としてロープの強度の低下が起こったと考えられた。

4. 結び

ポリ乳酸を中心とした各種の生分解性繊維を用いてロープを試作し、全国4ヶ所の土中に3年間に渡って埋設試験し、繊維の形状、繊維度、組成及び土壌の違いが生分解性に及ぼす影響について検討した。また、屋外暴露、促進劣化試験を行い、屋外の使用についての耐久性についても検討した。ポリ乳酸繊維は、埋設場所にかかわらず生分解速度は遅く、3年間埋設した後も、形状を保っており、強度も60%以上を保持していた。生分解性は、構成繊維が細いほど分解が進んでいた。また、屋外3年間暴露しても強度保持率は60%以上あり、屋外で十分使用できると考えられる。

文献

- 1) H.Tuji, S.Miyauchi: *Polymer*, **42**, 4463, (2001)
- 2) H.Tuji, T.Ishizuka: *J.Appl.Polym. Sci.*, **80**, 2281 (2001)
- 3) 西原, 村瀬: 繊維学会誌, **59**(9), 371 (2003)
- 4) 玄, 繊維学会誌, **54**(10), 527 (1998)
- 5) 「生分解プラスチックの全国土壌分解性フィールドテスト報告書」, 平成17年9月, 産業技術連携推進会議物質工学部会高分子分科会
- 6) H.Tuji, Y.Echizen, Y.Nishimura: *J. Polym. Environ*, **14**, 239 (2006)
- 7) H.Tuji, Y.Echizen, Y.Nishimura: *J.Degrad. Stabi.*, (2005)
- 8) 西村, 加藤, 小林: *ECO INDUSTRY*, **5**, 12 (2000)
- 9) Y.Nishimura, A.Takasu, Y.Inai, T.Hurabayashi: *J.Appl.Polym.Sci.*, **97**, 2118 (2005)