

令和 4 年 6 月 30 日現在

機関番号：10106

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2021

課題番号：18K18216

研究課題名（和文）汎用プラスチックを用いたリサイクル型生分解性循環材料の開発

研究課題名（英文）Development of biodegradable and recyclable materials using general purpose plastics

研究代表者

宮崎 健輔（Miyazaki, Kensuke）

北見工業大学・工学部・准教授

研究者番号：50636610

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：生分解性プラスチックで問題であったコストやリサイクル性を改善するために比較的
低分子量の汎用プラスチックを有機酸とジオールを用いてつなぎ合わせることで生分解性およびリサイクル性付
与を行った。また、木質バイオマスとの複合材料化により物性向上を行った。汎用プラスチックを用いたリサイ
クル型生分解性循環材料の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、現在流通しており、廃棄物が環境問題を引き起こしている汎用プラスチックに生分解性とリサイクル
性を付与する研究である。既存の生分解性プラスチックの問題であるコストやリサイクル性を解決する方法であ
り、植物由来の汎用プラスチックを使用した場合カーボンニュートラルを支える技術となる。また、化石燃料由
来のものを使用した場合、環境負荷が小さく、循環型プラスチックに変えることが出来る。持続可能な開発を支
える研究である。

研究成果の概要（英文）：In order to improve the cost and recyclability that were problems with
commercially prepared biodegradable plastics, biodegradability and recyclability were imparted by
bonding general-purpose plastics of relatively low molecular weight using organic acids and diols.
In addition, we improved the mechanical properties by the composition with biodegradable polymer and
woody biomass, and succeeded the development of biodegradable and recyclable materials using
general purpose plastics.

研究分野：環境親和型材料

キーワード：生分解性 ポリプロピレン ポリスチレン 複合材料 木質バイオマス

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等
については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

汎用プラスチックは生分解性に乏しいため、廃棄物等が環境問題を引き起こしていた。生分解性プラスチックが注目されていたが、コストや物性に問題があり、汎用プラスチックを置き換えるほどの普及には至っていなかった。汎用プラスチックに生分解性を付与する手段としては、酸化促進剤により低分子量化することで生分解性を付与する「酸化-生分解性プラスチック」があるが、酸化促進剤が利用するエネルギー源が無くなると生分解性が止まるという欠点があった。また、双方ともに使い捨てを前提としているため、リサイクルには不向きである。生分解性およびリサイクル性の高いプラスチックが求められている背景があった。

2. 研究の目的

本研究の目的は (1)ポリスチレンによる反応条件と生分解性・リサイクル性の検討、(2)木質系バイオマスを用いた生分解性プラスチック複合材料の生分解性および物性の検討、(3)ポリプロピレン(PP)を用いた生分解性サンプルおよび複合材用の作製・評価を行うことで石油由来の汎用プラスチックをリサイクル性・生分解性を付与し、循環性の高い材料へと変化させることである。

3. 研究の方法

(1)ポリスチレンによる反応条件と生分解性・リサイクル性の検討

PS による反応条件の検討

試薬はシグマ・アルドリッチ社製ポリスチレン(PS、 $M_w=35,000$)、ドデカンジオール(DDO)、富士フィルム和光純薬社製アゾイソブチロニトリル(AIBN)、酸化ネオジム(Nd_2O_3)、ステアリン酸(SA)、オレイン酸(OA)、リノール酸(LA)、東京化成工業(株)製過酸化ジクミル(DCP)を使用した。PS、 Nd_2O_3 、OAC、DCP は 190 °C、100rpm、10 分間加熱混練ミキサ((株)井本製作所社製)内で、グラフト化し、さらに DDO を加えエステル化を行った。その後トルエンメタノール再沈殿処理を行い、風乾後に真空乾燥を行い残渣を取り除いた。加熱プレスによりフィルム化(50 μm)を行い、赤外分光分析測定(FT-IR、パーキンエルマー社製 Spectra one)を行った。分子量測定に関してはゲル浸透クロマトグラフィー(GPC、東ソー社製 HLC-8220)を用いて行った。生分解試験(灰化率測定)は北見工業大学周辺の土 400mg をイオン交換水 400ml に添加し、その後 K_2HPO_4 34.0mg、 KH_2PO_4 87.2mg、 $NaHPO_4$ 13.4mg、 $MgSO_4$ 87.2mg、 $NaHPO_4$ 13.4mg、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 9.2mg、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 0.2mg、 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 14.4mg、 NH_4NO_3 4.0mg を溶解させサンプル 30mg を入れタイテック社製 BOD センサーを用いて 20 °C にて生化学的酸素要求量(BOD)を測定した。BOD により求められるサンプルの CO_2 変換量により以下の式で求めた。

灰化率 = $\{(\text{サンプルの } CO_2 \text{ 変換量}) \times 100\} / (\text{投与したサンプルの } CO_2 \text{ 変換量})$

リサイクル性の評価

サンプル 0.5g、NaOH 0.1g、水 50ml をオートクレーブ内に入れ加熱し、加水分解を行った。加水分解したサンプルを FT-IR 測定を行い分解の評価を行った。再グラフト化についてはの方法でおこなった。それらのサンプルも FT-IR 測定を行い評価を行った。

(2)木質系バイオマスを用いた生分解性プラスチック複合材料の生分解性および物性の検討

試薬は三菱ケミカル社製ポリブチレンサクシネート(PBS、FD92PB MFR (190 °C, 2.16 kg) = 4 g/10 min)、シグマ・アルドリッチ社製ポリヒドロキシアルカノネート(PHA、MFR (170 °C, 2.16 kg) = 3 g/10 min)、建築廃材(WF)および水熱処理木粉(HTWF、(2MPa, 180 °C, 30min))は、(株)北斗興業より提供されたものを使用した。WF は粉碎して使用した。双方とも平均粒径 80 μm のものを使用した。混練温度は PBS は 160 °C、PHA は 200 °C で、100rpm、10 分間加熱混練ミキサを用いて複合材料化した。加熱プレスによりフィルム化(200 μm)を行い、島津製作所社製小型卓上試験機(EZ Test)にて引張試験を行った。クロスヘッドスピードは 5mm/min であった。液体窒素を用いて凍結破断した走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し分散状態の観察を行った。

(3)ポリプロピレン(PP)を用いた生分解性サンプルおよび複合材用の作製・評価

試薬はシグマ・アルドリッチ社製ポリプロピレン(PP、 $M_n=8,000$ 、 $M_w=12,000$)、その他は(1) 同様の DDO、 Nd_2O_3 、OA、DCP を使用した。熱キシレン中に PP を溶解させ、DDO、 Nd_2O_3 、OA を添加して、グラフト化させ、DDO を加えエステル化をさせた。その後トルエンメタノール再沈殿処理を行い、風乾後に真空乾燥を行い残渣を取り除いた。加熱プレスによりフィルム化(200 μm)を行い、(1) 同様に FT-IR、分子量測定および生分解試験を行った。複合材材料化は 180 °C で、100rpm、5 分間加熱混練ミキサを用いて複合材料化した。加熱プレスによりフィルム化(200 μm)を行い、引張試験を行った。

4. 研究成果

(1)ポリスチレンによる反応条件と生分解性・リサイクル性の検討

PS による反応条件の検討

サンプルを作製するに際し、ラジカル開始剤の検討を行った。代表的なラジカル開始剤であるアゾイソブチロニトリル (AIBN)、AIBN に補助剤として酸化ネオジム (Nd_2O_3) を加えたもの、過酸化ジクミル (DCP) と Nd_2O_3 を使用したものに関して、オレイン酸 (OA) を PS にグラフト化を行い比較した。AIBN のみの場合より、AIBN と Nd_2O_3 を併せて使用したものの方が高いグラフト率を示した。また、AIBN を過剰 (2 倍量) に添加した場合、グラフト率は減少した。過剰な添加はグラフトした OA または未グラフトの OA を分解していると考えられる。一方 DCP と Nd_2O_3 を併せて添加したサンプルは、AIBN と Nd_2O_3 を併せて添加した場合より高いグラフト率を示した。以上のことから、不飽和脂肪酸のグラフト化には DCP と Nd_2O_3 を用いるのが適当であることが分かった (図 1)。

次にグラフト化させる脂肪酸について検討した。脂肪酸としてはステアリン酸 (SA)、オレイン酸 (OA)、リノール酸 (LA) を用い比較した。SA を用いた場合は、グラフト化はほとんど起こらなかった。また、OA と LA を比較したところ、OA を用いた方がグラフト化は高い結果となった。LA の方が不飽和結合の数は多く、ラジカルが安定し、反応性は高いが、今回のような高温の場合ではある程度反応性が低い OA の方が高い結果となった。

次に、グラフト化させた脂肪酸部分とエステル化させるジオールについて検討したところ、沸点の関係からドデカンジオール (DDO) を用いた。DDO の添加量を検討した。添加量に関しては反応性の問題から 30wt% の DDO が適量であった (図 3)。作製したサンプルの分子量測定をゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を用い行ったところ、未反応物もみられたが、グラフト化及びエステル化し、分子量が増加していることが見て取れた (図 4)。グラフト化及びエステル化したサンプルを用いて生分解試験を行った結果、サンプルでは高分子量化したにもかかわらず、生分解が促進されていた。この現象はエステル結合が分解され、低分子量化した PS が分解することを示している。さらに、生分解しやすい脂肪酸やジオールが結合していることにより、代謝促進が起こっていることが考えられる。

リサイクル性試験

リサイクル性の評価について、熱水を用いてサンプルの加水分解を行ったところ、エステル結合部分の加水分解反応のみではなく、グラフト部分も分解していた。この現象については、グラフト部分についても分解が起こったためと考えられる。赤外分光分析では分解したサンプルに関して水酸基の増加がみられた。一方、分解したサンプルを再グラフト化したところ、問題なく再グラフト化しており、リサイクル性を示す結果となった。

以上のことから、作成したサンプルの物性に関しては、脆弱であり材料として使用するには複合材料化等の処置が必要であることが示唆された。また、今回のようなメルトミキシングを用いた場合、グラフト化にムラがあり、均一なグラフト化を行うため、溶液等でのグラフト化が必要であることも示唆された。

(2) 木質系バイオマスを用いた生分解性プラスチック複合材料の生分解性および物性の検討

物性の改善と複合材料化による生分解への影響について検討するため、まず、市販の生分解性プラスチックを用いて複合材料の検討を行った。安全なかつ安価な充填剤として未利用木質バイオマスを使用した。機械粉碎した建築廃木材 (WF) と水熱処理 (2MPa、180 °C、30min) を施し粉碎したもの (HTWF) に関して双方平均粒径を約 80 μm に揃え、充填剤とした。ポリブチレンサクシネート (PBS) と複合材料化を行った。PBS/WF 複合材料では WF45wt% まで混練可能で 40wt% まで、含量増加とともにヤング率は増加した (図 5)。一方、PBS/HTWF 複合材料では 50wt% まで混練可能であり 45wt% まで含量の増加とともにヤング率が増加した。WF45wt% および HTWF50wt% でのヤング率の減少はいずれも PBS がフィラーに対して不足しており、良好な分散が成されて

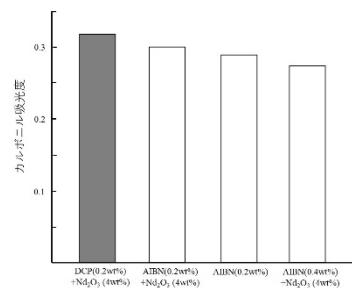


図1 ラジカル開始剤比較

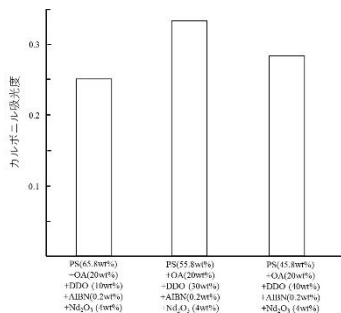


図2 DDO添加とエステル結合由来ピーク吸光度 (1745cm⁻¹)

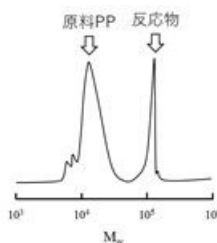


図3 サンプル分子量

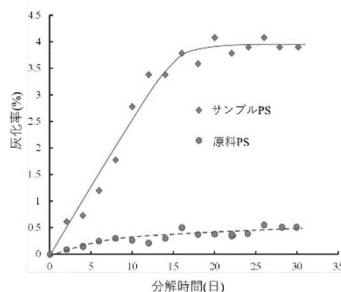


図4 PSサンプルの灰化率

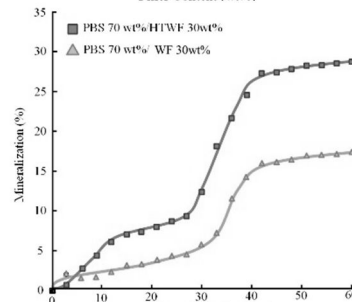
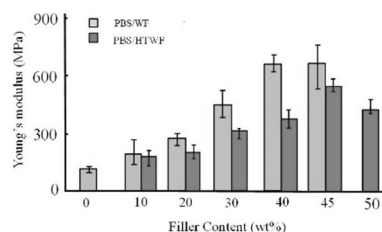


図6 PBS複合材料の灰化率

いないことが、電子顕微鏡(SEM)での観察から見て取れた。一方、WF と HTWF を比較した場合、WF より HTWF のほうがヤング率の上昇幅は低い結果となった。これは、水熱処理により HTWF の構造が破壊されているため、HTWF 自体のヤング率が減少しているためである。次に生分解試験を行ったところ、PBS/WF に比べ PBS/HTWF のほうが分解の促進が見られた(図 6)。これは、先で述べたように HTWF は水熱処理による構造の破壊とともに分解生成物が含まれているためであると考えられる。HTWF の水懸濁液は WF の水懸濁液に比べ、pH は低く有機酸の成分が含まれていることが分かった。これらの有機酸がポリエステルである PBS の分解を促進しているのではないかと考えられる。

PHA についても HTWF と複合材料化を行ったところ、50wt%まで混練可能であり含量の増加とともにヤング率が増加した。PHA の場合も同様に、HTWF と複合材料化による分解促進が見られた。これらの結果より、HTWF は WF よりヤング率の上昇効果は劣るが、生分解性の促進に役に立つことを見出した。

(3)ポリプロピレン(PP)を用いた生分解性サンプルおよび複合材用の作製・評価

次に、溶液中でのグラフト化を検討した。汎用プラスチックとしては PP を用いてサンプル作製を行った。まず、グラフト化について温度、ラジカル開始剤量、OA 量、反応時間を検討した結果、それぞれ 100、DCPO.50wt%+Nd₂O₃0.18wt%、28wt%、5分が最適であった。PP ポリマー鎖 1本あたり 1.53本の OA 鎖がグラフトとしていた。さらに DDO によるエステル化を行ったところ、グラフトした OA 鎖の 15 倍量、酸触媒(濃硫酸 3.7wt%)の添加で良好な結果が得られた。PP ポリマー鎖 1本あたり 1.35本のエステル結合が確認され、PP 鎖が 2本程度結合した材料ができたものと考えられる(図 7)。OA グラフト化 PP の 1745cm⁻¹ 付近のエステル結合に由来するピークは、メタノール再沈殿の際のエステル化を起こした際のピークと考えられる。これらのサンプルについて分子量測定を行ったところ、その分子量は 2 万程度であり、計算値に近い値となった。このことから、溶液中での反応により均一に反応が進んでいることが分かった。次に、生分解性試験を行ったところ、サンプル PP に比べ分解が促進していることが見て取れた(図 8)。48 日後のサンプル PP は 12.9%、原料の PP は 1.9%であった。グラフト化、エステル化した部分が優先的に分解したと考えても少なくとも 6.5%劣化が促進されていることが分かった。これらのサンプルについて結晶化度を DSC より測定したところ、原料 PP は 34%サンプル PP では 29%であり、結晶化度の低下が見られた。これは側鎖がグラフト化したことに起因していると考えられる。PP の酸化分解はアモルファス部分で起こりやすい。そのため、アモルファス部分が増加したことも先に述べた代謝促進と同様に生分解の促進に寄与していると考えられる。一方で、サンプル PP については物性が低く改善が必要であった。

サンプル PP に関して物性改善が必要であるため、HTWF との複合材料化を行った。加えることでヤング率及び強度の改善が見られたが、破壊伸びに関しては大きく変化はなかった(図 9)。生分解速度に関しても PS の場合同様に促進が見られた。以上のことから、HTWF を用いることで問題であった物性の一部改善と生分解速度の改善に成功した(図 8)。

廃棄物が環境問題を引き起こしている汎用プラスチックに生分解性とリサイクル性を付与することで、既存の生分解性プラスチックの問題であるコストやリサイクル性を解決する方法であり、植物由来の汎用プラスチックを使用した場合カーボンニュートラルを支える技術となる。また、化石燃料由来のものを使用した場合、環境負荷が小さく、循環型プラスチックに変えることが出来る。これらの技術は、汎用プラスチックを環境材料へ転換し、持続可能な開発を支える技術の一助となりうる。

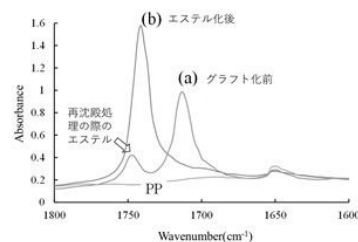


図7 原料PPおよびサンプルのIRスペクトル

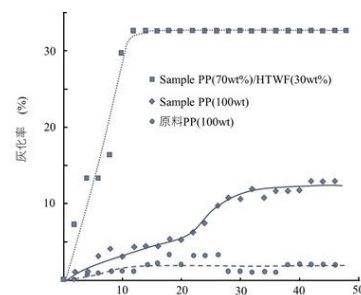


図8 原料PPおよびサンプルPP、複合材料の灰化率

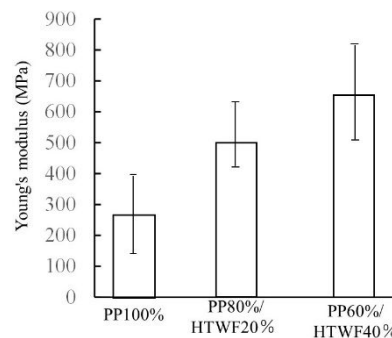


図9 原料PPおよびHTWF複合材料のヤング率

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 宮崎 健輔、山田 敏文、吉田 孝
2. 発表標題 水熱処未利用木質バイオマスを用いた生分解性プラスチック複合材料の作製
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 K. Miyazaki, T. Yoshida, T. Yamada
2. 発表標題 Mechanical Properties and Biodegradable Behaviors of the Biodegradable Polymer / Hydrothermal Treated Wood Flour Composites
3. 学会等名 The 16th Pacific Polymer Conference (PPC16), the Pacific Polymer Federation, Singapore (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 宮崎 健輔・山田 敏文・吉田 孝
2. 発表標題 水熱処理木質バイオマスを利用した生分解性プラスチック複合材料の開発
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 宮崎 健輔・山田 敏文・吉田 孝
2. 発表標題 未利用木質バイオマスを用いた生分解性プラスチック複合材料の開発
3. 学会等名 第68回高分子学会討論会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 宮崎 健輔・五味淵 雅之・山田 敏文・吉田 孝
2. 発表標題 水熱処理木粉を充填剤とした生分解性プラスチックの開発
3. 学会等名 セルロース学会 第26回年次大会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 K. Miyazaki, M. Gomibuchi, T. Yamada, T. Yoshida
2. 発表標題 Development of poly(butylene succinate)/hydro-thermal treatment wood flour composite
3. 学会等名 The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 宮崎 健輔, 五味淵 雅之, 山田 敏文, 吉田 孝
2. 発表標題 水熱処理木粉/ポリブチレンサクシネート複合材料の開発
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 宮崎 健輔, 五味淵 雅之, 山田 敏文, 吉田 孝
2. 発表標題 水熱処理木材を用いたプラスチック 複合材料の開発
3. 学会等名 セルロース学会第26回年次大会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 宮崎 健輔・五味淵 雅之・山田 敏文・吉田 孝
2. 発表標題 ポリブチレンサクシネート/水熱処理木粉複合材料の 力学的性質と生分解性
3. 学会等名 日本化学会北海道支部2018年夏季研究発表会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 正木 椋也, 宮崎 健輔, 吉田 孝
2. 発表標題 汎用プラスチックを用い生分解性プラスチックの作製
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 正木 椋也, 宮崎 健輔, 吉田 孝
2. 発表標題 ポリプロピレンを用いた生分解性プラスチックの開発
3. 学会等名 第70回高分子学会討論会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 Ryoya Masaki, Kensuke Miyazaki, Takashi Yoshida
2. 発表標題 Preparation of biodegradable polypropylene by the oleic acid radical grafting and the esterification with dodecandiol
3. 学会等名 The International Workshop on Modern Science and Technology 2021(IWMST) (国際学会)
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 宮崎 健輔, 正木 椋也, 吉田 孝
2. 発表標題 汎用プラスチックを用いた生分解性プラスチック複合材料 の開発
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年～2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------