

生分解性樹脂の力学的特性と分解性に関する研究

中山 恭秀*・伊藤 将吾**・伊藤 武志***

Mechanical Properties and Decomposition of Biodegradable Plastic Material

Yasuhide Nakayama*, Shogo Ito** and Takeshi Ito***

Abstract

In the present day, there can not be the development of a material without the environmental problem. The utility of resources and the disposal of used materials must be considered for the industrial construction with circulation of resources. Therefore, the biodegradable material is paid attention. Especially, the resinous material reinforced by the natural fiber, which originates in plant comes wide use as the green composite. The biodegradable material reinforced by the hemp yarn has the viscoelasticity and is biodeteriorated. It is necessary to evaluate the mechanical properties of a biodegradable material and to understand the process of material deterioration additionally. In the present paper, the stress relaxation tests and the dynamic analysis of numerical models have been executed in order to estimate the behavior of viscoelastic deformation. Also, the deterioration tests of a biodegradable material which is left in the soil or in the activated sludge were carried out. As the results of this work, the decomposition of the biodegradable material was most efficient when it was put on the anaerobic activated sludge. It was shown that the natural fiber as reinforced material had large influence on the attenuation rate or the dynamic behavior of the composite material.

1. 緒 言

従来、繊維強化プラスチックといえば、ガラス繊維や炭素繊維などを押出機に供給し、樹脂と混練して製造した材料が主に使用されてきた。しかしながら、機械的性質の確保と同時に廃棄時の環境負荷にも配慮した持続可能な資源循環型材料の開発に関心が寄せられている今日、焼却処分すると二酸化炭素を大量に排出し、土中に埋めても分解されないプラスチックを今後も使い続けることは大きな問題である。こうした背景から、天然繊維を強化材、生分解性樹脂を基軸材とする環境負荷の少ない複合材料、いわゆるグリーンコンポジット^[1]の産業的活用が研究されている。これらの材料は、カーボンニュートラルと呼ばれる材料の生産・利用サイクルを有している。また、力学的性質のひとつに粘弾性が挙げられる。粘弾性は塑性と同じ材料非線形性に属するが、塑性は非時間依存性なのに対し、粘弾性は時間依存性の非線形問題となる。生分解性樹脂や天然繊維は高分子材料であり、こうした材料において粘弾性は顕著に現れる。したがって、

高分子材料を使用した製品の開発・設計ではこの現象を考慮した解析が必要になる。本研究では、この生分解性樹脂と天然繊維を組合わせた単純な複合材モデルを設定し、力学的特性や変形挙動を有限要素法により解析を行う。また、生分解性樹脂の分解性についても検討する。

2. 生分解性プラスチック及び複合材

2. 1 生分解性プラスチックの環境循環

生分解性プラスチックは、土中に廃棄しても微生物により分解されることで、自然の炭素サイクルの中に組み込まれ、環境負荷が少ない材料として注目されている。天然由来の素材であるために、微生物が水と二酸化炭素に分解することができ、このときに発生する二酸化炭素は光合成によって植物が吸収する。そのため、大気中の二酸化炭素はこのサイクルに固定され、このサイクルはカーボンニュートラルと呼ばれている。二酸化炭素が大気中に放出されても地表に存在する炭素の総量は変化しないため、炭素が循環するに過ぎないという考え方である。

* 弓削商船高等専門学校電子機械工学科
 ** 弓削商船高等専門学校専攻科生産システム工学専攻
 *** 弓削商船高等専門学校総合教育学科

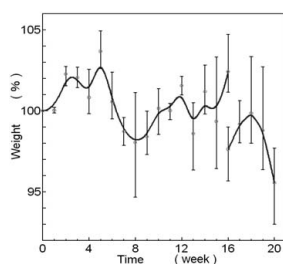
2. 2 生分解性プラスチック複合材の製造

複合材として使用したものは、生分解性プラスチックはミヨシ油脂(株)製のランディPL-1000, 天然繊維は麻繊維(ラミー麻), これらを組み合わせて材料を作成する。作成方法は, クッキングシートを敷いた金型に生分解性プラスチックを流し込み, そこに麻繊維を配列させ, 乾燥させる。この1次作成材料を加熱・加圧する。その後, 金型の温度が常温になれば, 複合材の完成である。

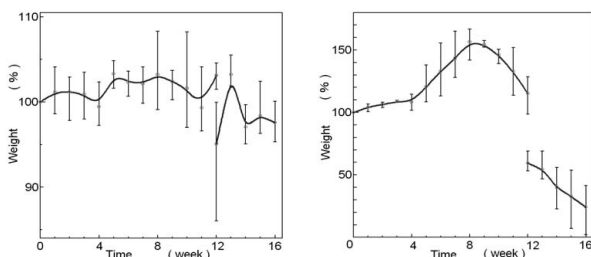
2. 3 生分解性プラスチックの分解性

生分解性プラスチックは, 天然素材なので自然界の微生物が分解することが可能である。土に埋めたものに関する報告^[2]は多くあるが, 活性汚泥を用いた報告は少ない。そこで, 本研究では土壌, 活性汚泥(好気および嫌気状態)における生分解性プラスチックの分解性能を測定した。測定対象として生分解性プラスチック片を用い, その試験片重量を測定した。測定間隔は1週間とし, 測定期間は, 土壌は16週間(4ヶ月), 活性汚泥は12週間(3ヶ月)行い, その後, 水分を除去したうえで4週間(1ヶ月)測定をした。測定前重量を100%として, その後の重量変化を測定する。

測定対象の分解を行うために用いた土は弓削商船高専内にある園芸用土壌, 弓削浄化センター(愛媛県上島町)から提供された活性汚泥と余剰(脱水)汚泥である。これらの土壌・汚泥はガラス容器に入れ, 好気状態は活性汚泥にエアープンプで空気を供給することで, 嫌気状態は, マイクロプレート角型容器に余剰汚泥と酸素吸収剤を入れ密封することで確保し, 実験を行なった。実験温度は, 土壌は常温, 活性汚泥は30℃一定である。試験片はいずれの土壌・汚泥による実験についても3つサンプルを用意し, その平均重量を測定した。生分解性プラスチックの分解性に関する実験結果をFig.1に示す。



(a) Soil



(b-1) Aerobic

(b-2) Anaerobic

(b) Activated sludge

Fig.1 Property of decomposition

土壌による分解実験の場合, 16週目における試験片重量は102.4%となっており, 水分除去を行なうと97.63%であった。約5%ほど内部に分解されたものがあったと考えられる。さらに水分除去を行なった後, 4週間後には95.54%まで試験片重量は減少した。この結果より, 土壌では20週間で4.45%分解されると確認できた。好気状態の活性汚泥を用いた場合, 水中に試験片材料があるため, 水がプラスチック表面からしみこむ可能性がある。12週目における試験片材料の重量は103.1%となり, そこから水分除去すると, 95.07%であった。先ほどと同様に, 水分除去後4週間測定したところ, 16週目の試験片重量は97.58%と水分除去直後より増加していた。これにより, 水中に置かれることで汚泥中の水分の影響があることが分かった。嫌気状態の活性汚泥による実験では, 実験開始8週目までは試験片重量が156.5%まで増加し, 8週目を境に重量が低下し分解が急速に進むことが確認された。嫌気汚泥を用いた場合, 試験片表面・内部とも分解が進んだ段階で, 空洞ができ形状が崩れはじめ, 水分等の排出が多くなったためと考えられる。12週目での試験片重量は115.17%であり, 他のものとは比べ最も増加しているが, 水分除去を行なうと59.45%となった。また, 水分除去後4週間測定したところ, 試験片重量は24.24%となり, 最も分解速度が速いことが確認できた。全ての実験において, 実験開始当初は試験片重量が増加する傾向が認められる。これは, プラスチック内部の微生物により分解されて生成される生成物が含まれていることがおもな要因であると考えられる。以上の結果から, 今回の実験において活性汚泥の嫌気状態が最も速く分解されることが確認できた。また, 生分解性プラスチックの分解は, 土壌成分や水分・酸素量, 微生物の活性などの条件に左右されるものの, 4~6ヶ月で分解されるものと判断できる。

3. 粘弾性

3. 1 粘弾性力学モデル

プラスチックなどの高分子材料の特有的な性質として, 時間依存性がある。例えば, 一定の応力状態下においては, 時間とともにひずみが増加するクリープ現象や, ひずみ一定に保った状態で, 応力が徐々に低下する応力緩和現象がみられる。こうした時間依存性をもつ材料の力学モデルは, 弾性と粘性を併せ持つ粘弾性材料として取り扱われている^[3]。一般の金属材料にみられる塑性変形は, 応力-ひずみ関係が比例関係ではなく, 非線形な関係にある。一方, 粘弾性材料においても, 塑性とは別の力学的機構であるにしろ, 応力-ひずみ関係は比例関係ではなく, 非線形性を特徴とする。

時間依存性の粘弾性体を表現する代表的な力学モデルとして, 弾性バネと粘性ダッシュポットを直列結合したMaxwellモデルと, 並列結合したVoigtモデル(Kelvinモデル)の2つがある^{[3]~[7]}。本研究では, Maxwellモデルを採用した。Maxwellモデルの概念図をFig.2に示

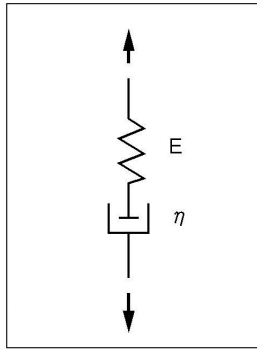


Fig.2 Maxwell Model

す. このモデルの状態は全伸び ε と内部パラメータ, すなわちダッシュポットの伸び η により決定される. 2つの要素は同じ応力を受け, 伸びは次式により決定される.

$$\varepsilon - \eta = \frac{\sigma}{E}, \quad \dot{\eta} = \frac{\sigma}{F} \quad (E \text{ と } F \text{ は定数}) \quad (1)$$

式(1)より η を消去すれば, 微分方程式

$$\frac{\sigma}{F} + \frac{\dot{\sigma}}{E} = \dot{\varepsilon} \quad (2)$$

を得る.

数多くのバネとダッシュポットを追加し, 非線形要素も含ませれば, もっと複雑な構造のモデルができる.

3. 2 粘弾性体構成式

粘弾性力学モデルは, 瞬間的に変形が発生する弾性モデルと時間と共に変形が進行する粘性モデルの組合せで表現される. 弾性モデルの変形挙動はフックの法則(式(3))に従い, 粘性モデルの変形挙動はニュートン粘性(式(4))として記述される.

$$\sigma = E\varepsilon \quad (3)$$

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (4)$$

こうした粘弾性材料を表現する一般的なもののひとつが Maxwell モデルであり, 構成式は次のように記述される[7].

$$\sigma + \frac{\eta}{E} \frac{d\sigma}{dt} = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (5)$$

また, 応力緩和式は次のようになる. ここで, τ は緩和時間である.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (6)$$

粘弾性体の力学的挙動はより複雑であるため, Maxwell モデルを複数, 並列に配置してその挙動を近似することになる. 構成要素数を増やしたものは一般化 Maxwell モデルと呼ばれる. 本研究において使用した汎用有限要素法ソフト (MSC.Marc/Mentat) でもこの一般化 Maxwell

モデルは採用されている[8]. 一般化 Maxwell モデルの応力緩和式は次のように求められる.

$$\sigma(t) = \sigma_e + \sum_{i=1}^n \sigma_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (7)$$

与えられたひずみを ε_0 とした場合, 式(7)は次のように書き換えられる.

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} = E_e + \sum_{i=1}^n E_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (8)$$

本研究で使用した汎用有限要素法ソフトでは, 等方性粘弾性材料に対して, 変数挙動と体積的挙動を完全に分離し, 時間に依存するせん断弾性係数 $G(t)$ と体積弾性係数 $K(t)$ によりその挙動は表現できると仮定している. $G(t)$ と $K(t)$ はそれぞれ次のように表される.

$$G(t) = G_e + \sum_{i=1}^n G_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (9)$$

$$K(t) = K_e + \sum_{i=1}^n K_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (10)$$

せん断弾性係数 G , 体積弾性係数 K とヤング率 E の関係式は以下のように与えることができる.

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (11)$$

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (12)$$

4. 有限要素法解析モデル

4. 1 材料試験

2.2節で示したように作成した生分解性プラスチックの素板から, 試験片形状を成形する. この試験片と天然麻繊維に対して静的単軸負荷試験を行い, 各材料定数を求める. 試験結果より, 生分解性プラスチックの引張り強度 $\sigma_{BR} = 17\text{MPa}$, ヤング率 $E_R = 4\text{GPa}$, ポアソン比 $\nu_R = 0.4$ であることが得られ, 天然麻繊維に関しては, 引張り強度 $\sigma_{BG} = 125\text{MPa}$, ヤング率 $E_G = 24.5\text{GPa}$, ポアソン比 $\nu_G = 0.25$ であった.

4. 2 粘性の特性値

生分解性プラスチックおよび天然麻繊維について, 応力緩和試験の結果を Fig.3, 4 に示す. これらの実験から, 生分解性プラスチックの緩和時間 τ は 200sec , 天然麻繊維の緩和時間は 80sec であることが得られた. また, 応力の停留値 σ_e に関しては, 生分解性プラスチックが 9.6MPa , 天然麻繊維が 78MPa であった. 生分解性プラスチックの初期ひずみが $\varepsilon_0 = 2.76 \times 10^{-3}$, 天然麻繊維の初期ひずみが $\varepsilon_0 = 4.16 \times 10^{-3}$ であることから, 生分解性プラスチックについての材料定数は,

$$\sigma_R(t) = 9.6 + 1.5 \exp\left(-\frac{t}{200}\right) \quad [\text{MPa}] \quad (13)$$

$$E_R(t) = 3480 + 543.5 \exp\left(-\frac{t}{200}\right) \quad [MPa] \quad (14)$$

$$G_R(t) = 1242.8 + 194.1 \exp\left(-\frac{t}{200}\right) \quad [MPa] \quad (15)$$

$$K_R(t) = 5800 + 905.8 \exp\left(-\frac{t}{200}\right) \quad [MPa] \quad (16)$$

となる。また、天然麻繊維については、

$$\sigma_H(t) = 78.8 + 23.1 \exp\left(-\frac{t}{80}\right) \quad [MPa] \quad (17)$$

$$E_H(t) = 18942 + 5552.8 \exp\left(-\frac{t}{80}\right) \quad [MPa] \quad (18)$$

$$G_H(t) = 6765 + 1983.1 \exp\left(-\frac{t}{80}\right) \quad [MPa] \quad (19)$$

$$K_H(t) = 31570 + 9254.7 \exp\left(-\frac{t}{80}\right) \quad [MPa] \quad (20)$$

と求まる。

4. 3 モデルおよび試験条件

基軸材としての生分解性プラスチック強化材として天然麻繊維を用いた複合材モデルを考える。本研究において設定した、複合材料モデルは、厚さ 1mm の生分解性プラスチックを基軸材として中心に直径 0.75mm の天然麻繊維が1本入っているものとした。この材料モデルについての有限要素法モデルを Fig.5 に示す。有限要素法モデルは、解析形状の対称性と解析時間の短縮を考慮して材料モデル単位構造の $1/4$ としている。有限要素法解析は、以下の条件下で行った。

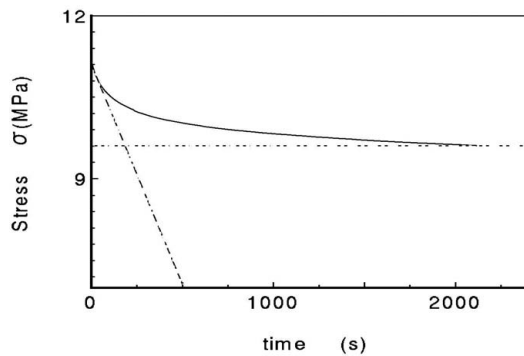


Fig.3 Stress relaxation curve (Biodegradable resin)

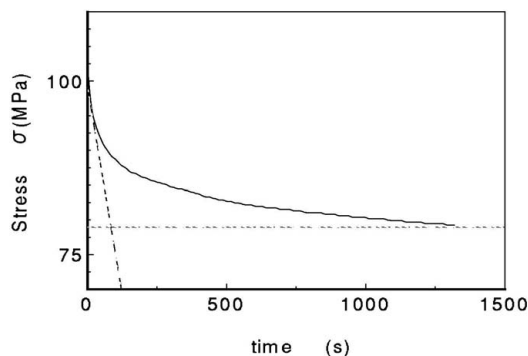


Fig.4 Stress relaxation curve (Hemp)

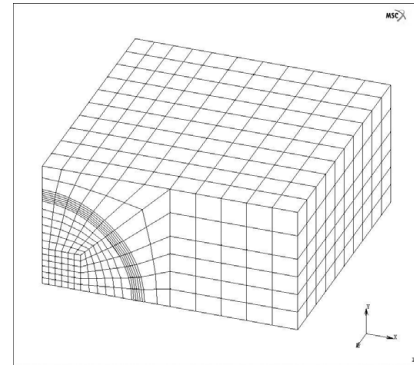


Fig.5 FEM model of unit structure

- 繊維方向に、引張り速度 $0.1\text{mm}/\text{min}$ での単軸引張り
 - － 繊維が連続であると想定
 - － 繊維が途中で断裂していると想定
- 複合材の粘弾性
 - － 基軸材である生分解性プラスチックは粘弾性体とする
 - － 強化材である天然麻繊維の粘弾性も考慮する
 - － 接合界面の材料定数は、生分解性プラスチックと天然麻繊維の中間の値とする
(ヤング率 $E = 10(\text{GPa})$, ポアソン比 $\nu = 0.4$)

さらに、振動を与える動解析についても解析を行う。想定するモデルは、幅 4mm 、厚さ 1mm 、長さ 10mm の薄板とし、生分解性プラスチックのみからなる板材と、天然麻繊維を4本組込んだ、複合板材について検討する。その有限要素法モデルを Fig.6 および Fig.7 に示す。これらのモデルについて、片持ちはりとして自由端に初期速度を与え、動解析を行った。なお、生分解性プラスチックおよび天然麻繊維ともに粘弾性を適用した。

5. 解析結果

5. 1 単軸負荷

複合材中の繊維が連続しているモデルと、材料中で繊維が断裂しているモデルについて、それぞれ引張り速度 $0.01\text{mm}/\text{min}$ で単軸引張り負荷を与え、材料中の繊維が不連続である場合、どの程度強度が低下するのか検討した。複合材中繊維が連続しているモデルについての相当

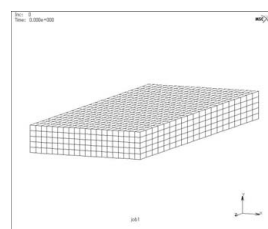


Fig.6 FEM model of biodegradable resin sheet

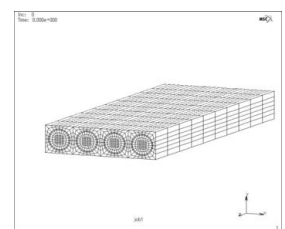


Fig.7 FEM model of composite material sheet

応力分布の解析結果を Fig.8 に示す. モデル繊維方向に与えたひずみは 4.9×10^{-3} であり, このとき最大応力値は $124.6MPa$ であった. したがって, 繊維の引張り強度 $125MPa$ から判断して, このひずみ段階で繊維が破断するものと考えられる. また, 繊維部分にのみ高い応力が集中しており, 負荷の大部分は繊維が受け持つと考えられる. 次に, 繊維が不連続であるモデルについて, 単軸負荷をかけた場合の相当応力分布を Fig.9 に示す. モデルに与えたひずみは 2.8×10^{-4} である. このとき, 最大応力値は $17.2MPa$ であり, プラスチック・繊維境界層で発生している. 生分解性プラスチックの引張り強度が $17MPa$ であるから, このひずみ段階で破断するものと判断できる. また, 繊維破断部がくぼむように変形しており, 繊維方向に応力分布が生じていることが認められた. 以上の結果から, 繊維が一部不連続となることで, 材料に負荷できるひずみはおよそ $1/16$ となり, 強度が著しく低下することが分かった.

5. 2 振動解析

基軸材および複合材の板状モデルを, 片持ちりの状態で振動させた場合について動解析を行った結果を以下に示す. いずれのモデルについても, 自由端に与えた初期速度は $5mm/sec$ である. まず, 基軸材モデルについて, Y 方向変位と時間の関係を Fig.10, 11 に示す. Fig.10 は自由端における変位, Fig.11 ははり中央部での Y 方向変位についての解析結果を示している. 自由端, 固定端

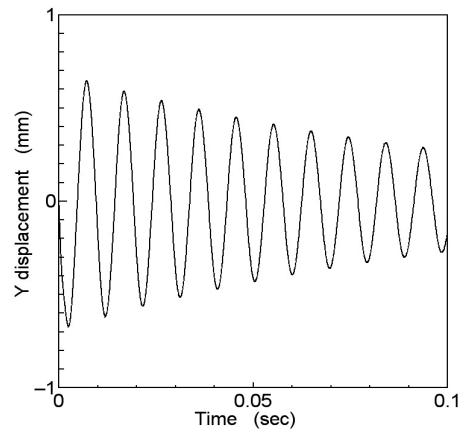


Fig.10 Y displacement - time curve (Free edge)

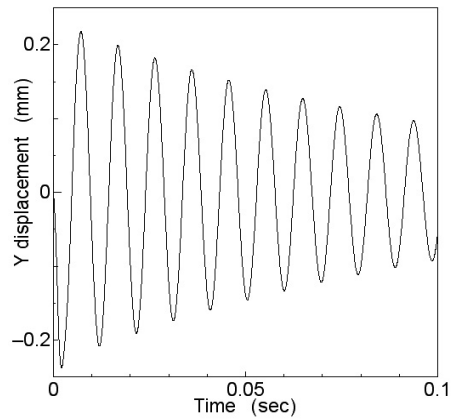


Fig.11 Y displacement - time curve (Central point)

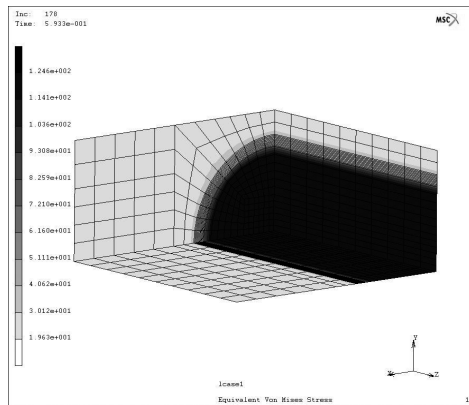


Fig.8 Stress distribution (Uniaxial tensile)

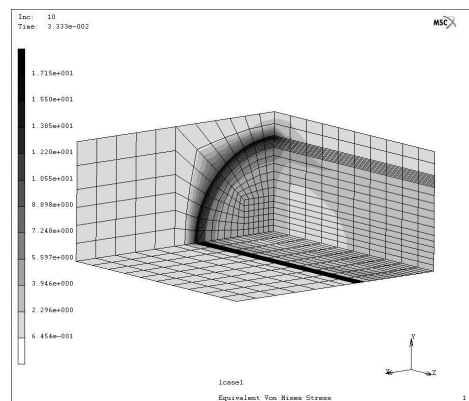


Fig.9 Stress distribution (Fiber breaks)

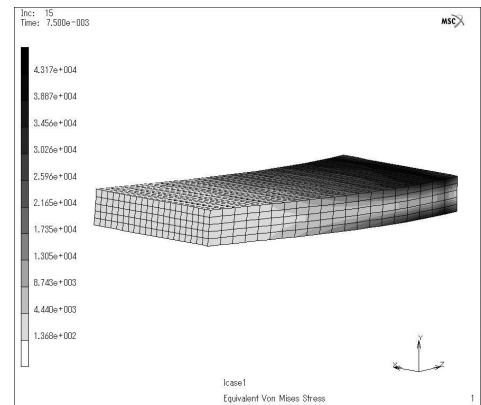


Fig.12 Distribution of equivalent stress (0.0075 sec)

ともに Y 方向変位が時間とともに減衰していることが確認でき, 自由端における 0.1 秒後の減衰率は 0.081 であった. また, このモデルの振動周期は $0.01sec$ であった. 基軸材モデルの解析について, その応力分布を Fig.12 に示す. この応力分布は, 0.0075 秒後における結果である. 最大応力値は $0.04MPa$ であった.

次に, 生分解性プラスチック・天然麻繊維複合材モデルについて, Y 方向変位と時間の関係を Fig.13, 14 に示す. 先ほど同様, Fig.13 は自由端における変位, Fig.14 ははり中央部での Y 方向変位を表している. 生分解性プラスチックのみのモデルと比べると, 天然麻繊維が入っ

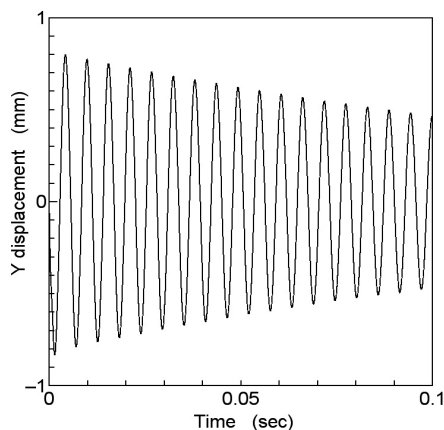


Fig.13 Y displacement - time curve (Free edge)

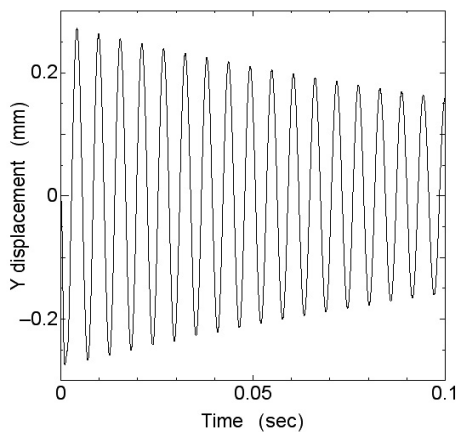


Fig.14 Y displacement - time curve (Central point)

いるために、振動周期が生分解性プラスチックのみのモデルと比べおよそ1/2であった。また、モデル材料自由端における0.1秒後の減衰率は0.032であった。この複合材モデルの場合における応力分布をFig.15に示す。この応力分布は0.0042秒後における結果である。このときの最大応力値は0.21MPaであった。天然麻繊維が入っているために、生分解性プラスチックのみのモデルと比べ、応力値は高くなっていることが確認できる。これらの結果は、天然麻繊維の弾性係数が影響を及ぼしていると考えられる。

6. 結 言

本研究において、解析対象とした複合材料いわゆるグリーンコンポジットは、生分解性プラスチックを基軸材とし、天然麻繊維を強化材としている。この複合材料は、カーボンニュートラルと呼ばれる材料の生産・利用サイクルを有し、土に埋めても害がないために、一般に環境負荷が低い材料と考えられる。今後、こうした環境負荷に配慮した材料の工業分野での活用は、大きく期待される。また、この複合材料の基軸材は高分子材料であるため、粘弾性という時間に依存した性質があり、この生分解性複合材料の力学的特性を把握するためには、粘弾性と呼ばれる性質を考慮した問題として扱う必要がある。

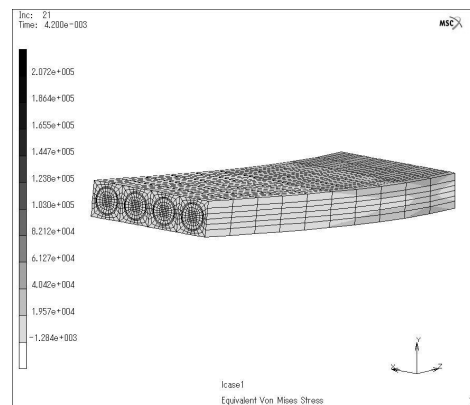


Fig.15 Distribution of equivalent stress (0.0042 sec)

本研究の結果として、生分解性プラスチックの分解される割合において、一般的に微生物が活発になる温度条件下で分解をおこなえば、活性汚泥の嫌気状態が最も速く分解されることが確認できた。次に力学的特性についての有限要素法解析から、単軸負荷において、繊維が連続しているのであれば繊維が大部分の負荷を受け持っていることが認められ、繊維が途中で断裂したモデルについては、プラスチックと繊維の境界層部分および繊維切断部に著しい負荷がかかり、強度が低下することが認められた。基軸材料および複合材料の振動解析に関する解析から、複合材の振動周期は生分解性プラスチックのみのモデルの周期のおよそ1/2となり、減衰率にも大きな変化が現れた。こうした傾向は、天然麻繊維の弾性係数が非常に大きく影響されているものと考えられる。以上のような様々な負荷形態に関する解析から、生分解性プラスチックおよびその複合材の諸特性を把握することができた。

参考文献

- [1] 大窪 和也, 高木 均, 合田 公一, 「グリーンコンポジットとその研究の最新展開」, 材料 Vol.55, No.4(2006), pp438-444
- [2] 清水 研一, 阿部 聡, 中沢 敏, 金子 真里奈, 「研究報告第6号 生分解性プラスチックの土壌中における分解挙動」, 東京都立産業技術研究所 (2003)
- [3] 山田 嘉昭, 「塑性・粘弾性」, 培風館 (1980)
- [4] 山田 嘉昭, 「マトリックス法材料力学」, 培風館 (1980)
- [5] 高分子学会 編, 「高分子科学の基礎 第二版」, 東京化学同人 (1994)
- [6] 高分子学会 編, 「高分子材料の試験法と評価」, 培風館 (1980)
- [7] G.R. ストロープル 原著, 深尾 浩次, 宮本 嘉久, 宮地 秀紀, 林 久夫 共訳, 「高分子の物理 構造と物性を理解するために」, シュプリンガー・フェアラーク東京 (1980)
- [8] 立石 源治, MSC Talk No.40 「立石塾【第12回】粘弾性の解析の基礎」, MSC ソフトウェア (2006)