

生分解性樹脂発泡体「バイオエース」の開発と応用展開

Development of Biodegradable Polyester Foam "BIOACE" and Its Applications

伊藤 正康*
Masayasu Itoh

吉田 尚樹*
Naoki Yoshida

監物 孝明*2
Takaaki Kenmotsu

能宗 良幸*2
Yoshiyuki Nousou

武藤 行雄*2
Yukio Mutoh

概 要 使用時は通常のプラスチック製品と同じように使え、使用後は、自然界の微生物によって水と二酸化炭素に分解される生分解性樹脂を原料とし、環境に対して優しい炭酸ガスを発泡剤とした生分解性樹脂押出ガス発泡体「バイオエース」を開発、その商品展開を進めている。「バイオエース」は、自然界にて約1年で水と炭酸ガスに分解するほか、焼却処理時も燃焼カロリーが少なく有害なガスが発生しない。現在は、梱包用緩衝材のほか、園芸テープ、人工海草など生分解性を機能として利用した商品展開を行っている。

1. はじめに

プラスチック材料は現在の我々の生活に欠かせない材料となっている一方、廃棄されるプラスチック量も増加している。最近では、環境意識の高まりから、プラスチック総廃棄量に占める有効利用量の割合は50%弱にまでなっており¹⁾、プラスチック製品の廃棄量を低減するための試みがなされている。具体的には、材料設計の段階で使用樹脂量を減らす（Reduce）、いったん使用したものを再度使用する（Reuse）、プラスチック製品を再度材料に戻したり、エネルギー原料として形を変えて利用する（Recycle）などがあり、循環型社会を形成している。しかし、農業・土木資材、釣り糸、魚網など環境中で使用される用途、輸出用資材、食品容器（特に洗浄が困難なもの）、コンポスト資材、サニタリー用品など使用後の回収が難しい用途などは、このような循環型の環境を作り出すことは難しく、一般廃棄物として廃棄するか、環境中に排出されてしまう恐れがある。生分解性樹脂は、環境中に存在する微生物により最終的には水と炭酸ガスに完全分解されることを特徴としている樹脂であり、最近このような用途に展開されることで注目を集めている。また、環境中で分解することを機能として考え、特徴とした用途も出始めている。我々は、このような特徴を持つ生分解性樹脂を、環境に対して優しい炭酸ガスを用いて、押出ガス発泡させた生分解性樹脂発泡体「バイオエース」を開発し、その商品展開を進めている。本報告では、炭酸ガス押出発泡方法を用いた生分解性樹脂発泡体「バイオエース」の特徴及びその用途展開について報告する。

2. 生分解性樹脂とその動向

生分解性樹脂とは、使用時は通常のプラスチック製品と同じように使え、使用後は、自然界の微生物によって水と二酸化炭素に分解されるプラスチックである。図1に生分解性樹脂の自然環境循環サイクルを示す²⁾。このように、自然環境に悪影響を与えることなく自然界中で廃棄物の処理ができることが大きな特徴である。

このような特徴を生かし、自然環境中で使用される製品や使用後のリサイクルが困難な製品として、生ごみのコンポストバッグ、農業用マルチフィルム、釣り糸、育苗ポットなどの、農園芸分野、土木資材分野、屋外レジャー分野、更には文具・日用品、家電包装資材から生体材料まで、さまざまな分野に広がりを見せている。

生分解性樹脂の使用量は、徐々にではあるが年々増加しており、2000年の年間生産量は約3,500～4,000トンになっている。将来は全プラスチック市場の10%が生分解プラスチックに置き換えられるとの予測もある³⁾。

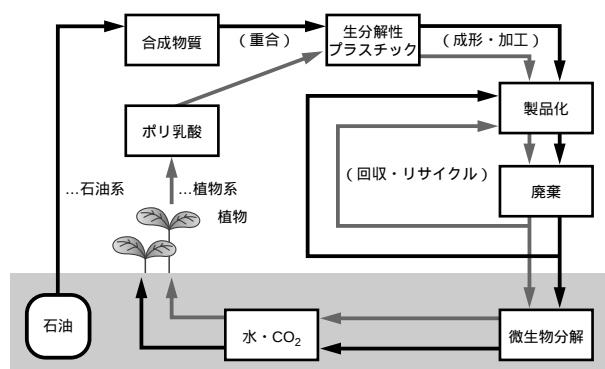


図1 生分解性樹脂の環境循環
Environmental cycle of biodegradable polymer

* 環境エネルギー研究所 高分子材料技術センター

*2 産業機械事業部 発泡製品部 技術開発ユニット

一方、生分解性樹脂は、価格が高いことが普及を妨げているとの考え方が通説となっているが、カーギル・ダウ社が14万トン規模のポリ乳酸プラントを、2001年秋にアメリカネブラスカ州に完成させ、提携先やユーザーに供給するため、品質確認用に量産品の生産を始めているとの報告がある。更に、2010年にはポリ乳酸の全世界での需要は450万トンに達すると見ており、年間45万トンまで供給能力を備える計画である⁴⁾。更に、トヨタ自動車は、三井物産と共同でトヨタ・バイオ・インドネシアを設立、10年以内に車部品の約3割近くを生分解性プラスチックに置き換えることを視野にいれ、インドネシアにて2003年9月に年産5万トン規模のポリ乳酸プラントを稼働させる予定との報告もある⁴⁾。このような動きに合わせ、国内生分解樹脂メーカーも増産設備の動きがあり、今後価格の低下による生分解性樹脂の市場拡大が期待されている。

3. 生分解性樹脂発泡体「バイオエース」

「バイオエース」は、基本となる樹脂として脂肪族ポリエステル樹脂を用いており、この樹脂は生分解性の機能と同時に汎用ポリエチレンと同等の物性を有している。我々は、この樹脂の特徴を維持したまま当社で新たに開発した炭酸ガス押し出し発泡法を用い、真に環境にやさしい発泡体として開発した。「バイオエース」は、従来のポリスチレンフォーム、ポリエチレンフォームに替わり、これからの環境問題に対応した包装材分野への用途を期待されると同時に、澱粉系の生分解性樹脂発泡体と異なり、良好な耐水性、機械特性、成形性を有し、発泡体の軽量性・断熱性・緩衝性を生かし、梱包資材分野から、回収不能な用途、自然界で利用される用途まで、広範囲な分野で期待される新素材である。

3.1 「バイオエース」の製造方法

「バイオエース」の特徴のひとつは、発泡剤として炭酸ガスを用いていることにある。従来の無架橋高倍率発泡成形では、その易発泡性からフロン系発泡剤、炭化水素系発泡剤が用いられていた。炭酸ガスは、表1に示したように、従来発泡剤として用いられていたフロン系の発泡剤に比べ地球温暖化係数（GWP）が1/100～1/10000と低く、更にブタンガスと比べて

もGWPは1/3であり不燃性であるなど、発泡剤としては環境に優しいガスである⁵⁾。更に、この炭酸ガスは化学プラント等で副生し大気に放出されるものを再利用しており、発泡システムとして最も環境に配慮した製法である。

一方、炭酸ガスは一般的に、ブタンガスやフロンガスと比べ、発泡性に劣る。これは、図2⁶⁾に示すように、フロン系発泡剤や炭化水素系発泡剤に比べると樹脂への発泡剤の溶解度が低いことに加え、分子が小さいため気泡成長時のガス脱離速度が速く、発泡倍率を向上させにくいことによる。

そこで、我々は、従来高発泡倍率化が難しいとされていた炭酸ガスを発泡剤として用い、生分解性樹脂の高発泡シートを開発するため、樹脂として長鎖分岐を有するポリブチレンサクシネートを用い、炭酸ガス押出ガス発泡プロセス、及び成形機設計に工夫をし、「バイオエース」を開発した。

一般的押出ガス発泡プロセスを、図3に示す。押出プロセスは、ガス注入、樹脂中へのガスの分散、ガス溶解、樹脂冷却、気泡生成、気泡成長に大別される。

1段目ではガス（発泡剤）を必要な量だけ注入し、押し出し機内で樹脂中に分散させる。注入したガスは、押出プロセス中の限られた時間内で樹脂中に十分溶解させなければならないため、せん断によって樹脂との接触表面積を大きくすると共に、ガス泡中心部と気液界面までの距離を短くし、次の溶解工程で短時間にガス溶解が進むよう工夫する。

1段目で十分にガス分散された樹脂は、2段目へ送られる。2段目の目的は、ガス溶解と樹脂冷却である。ガス溶解を促進させるためには、ある程度の樹脂圧力を維持する必要がある。また、樹脂冷却過程は、ガスの溶解を促進させるとともに、最終的に良好な発泡体を得るために必要不可欠なプロセスである。一般に樹脂温度が低温になるに従い、成形される発泡体の発泡倍率は増加する。また、発泡剤の添加量が増えるに従い、成形時の最適な樹脂温度は低温側にシフトする。一例としてこの現象を表す実験結果を図4に示す。

2段目で十分にガスを溶解して冷却された樹脂は、最終的に成形ダイ内に送り込まれる。この成形ダイ出口では、ビールの栓を抜く場合と同様な現象を利用する。すなわちダイ出口で急峻な圧力低下をおこすことで多数の気泡を発生させる。できるだけ微細で多くの気泡を発生させることにより、ダイを出た後の気泡成長時に発生する気泡の融合、破泡を防ぎ、結果として

表1 各種発泡剤の環境影響度
ODP and GWP of various PBA

発泡剤		ODP	GWP	可燃性
CO ₂		0	1	No
CFC	R-11	1.0	4000	No
	R-114	1.0	9300	No
HCFC	R-22	0.05	1700	No
	R-142b	0.065	2000	Yes
HFC	134a	0	1300	No
	152a	0	140	Yes
Metane		0	24.5	Yes
n-Butane		0	3	Yes
i-Butane		0	3	Yes

ODP: Ozone Depletion Potential relative to CFC-11
GWP: Global Warming Potential relative to CO₂

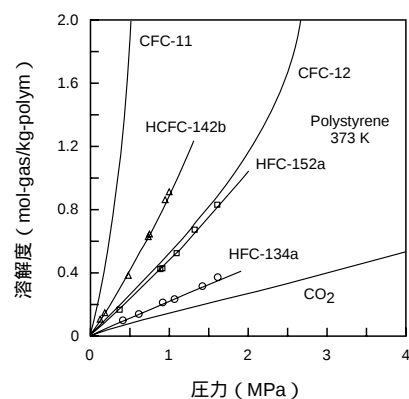


図2 373 Kにおけるポリスチレン中のガス溶解度の比較
Comparison of gas solubility in polystyrene at 373 K

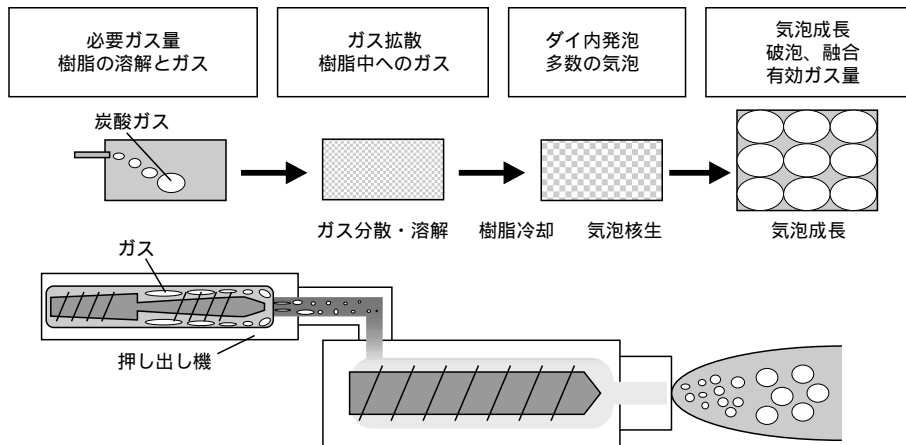


図3 押出ガス発泡プロセス
Schematics of extrusion foaming process with PBA

良好な発泡体を得ることができる。

最後に、ダイを出た樹脂が膨らみ始めてから成長を完了するまでのプロセス(いわゆる気泡成長プロセス)は、気泡の融合、破泡、ガス脱離を抑え、十分に気泡を成長させることが必要になる。

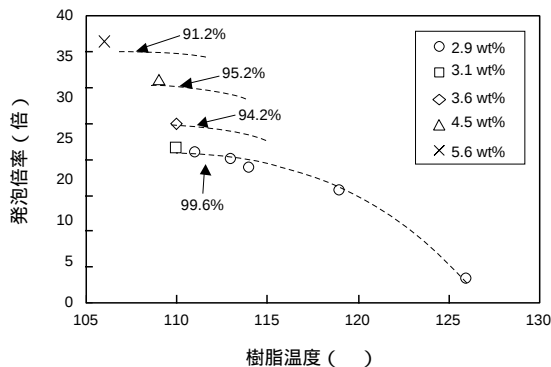


図4 発泡倍率の樹脂温度依存性 (グラフ中の数字は有効ガス率を表す)
Dependence of melt temperature and gas concentration on expansion ratio

表2 「バイオエース」の基本特性
Properties of BIOACE

項目	単位	測定値		試験方法
		縦	横	
引張強度	N/cm ²	200	170	JIS K 6767(A法)に準拠 ¹⁾
伸び	%	50	40	JIS K 6767(A法)に準拠 ¹⁾
引裂強度	N/cm	130	100	JIS K 6767に準拠 ¹⁾
永久圧縮歪	%	2.5		JIS K 6767による
熱伝導率 (20)	W/m・K	0.03		JIS A 1412に準拠 ²⁾

厚み: 約 0.5 mm

1 試験速度については、50 mm/min とする。

2 約 10 mm 厚さに重ねたものを測定サンプルとする。

なお 本物性値は測定値であり、保証値ではありません。

炭酸ガスを発泡剤として用いた場合、特にガス溶解を促進させ、かつ成形機内での溶解状態を維持するための、設備設計、プロセス設計が重要なファクターとなってくる。我々は、上記押出ガス発泡プロセスに、炭酸ガス特有の設備設計を施すことで、生分解性樹脂の炭酸ガス発泡を実現した。

3.2 「バイオエース」の特性

3.2.1 「バイオエース」の基本特性

「バイオエース」の基本特性を表2に示す。耐薬品性に関しては、一般的な溶剤、油に対しては良好であるが、一部酸、アルカリには加水分解を受ける。また、発泡体は独立気泡を有しているため、吸水量は極微量で、耐水性には優れている。

3.2.2 「バイオエース」の生分解性

「バイオエース」の生分解特性を図5に示す。ここでは、1例として1 mm厚みの「バイオエース」を用いた場合の結果を示す。測定場所は、当社平塚事業所敷地内の数箇所、条件の異なる所で測定した。生分解速度は、試験前と試験後の重量変化により算出した。また、比較のために管理されたコンポスト(最大容水量の50%含水、45℃恒温)における生分解速度も示し

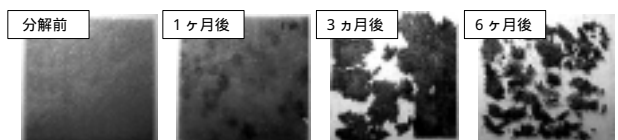
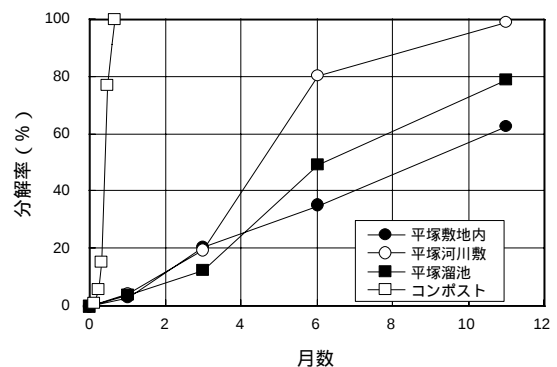


図5 「バイオエース」の生分解性
Biodegradability of BIOACE

表3 「バイオエース」の燃焼発生ガス
Gases evolved from burning BIOACE

発生ガス	検出ガス量(mg / g)	測定方法
一酸化炭素	0.06	JIS K-7217(A),K-0804
二酸化炭素	790	K-0804
塩化水素	<0.15	K-0107
シアン化水素	<0.5	K-0109
アンモニア	<0.25	K-0099
硫黄酸化物	<0.15	K-0103
窒素酸化物	0.22	K-0104

試験方法：JIS K 7217-1983 に準拠

た。このグラフでもわかるように、コンポスト下では約1ヶ月弱、自然環境下では場所により生分解速度は若干異なるが約1年で水と炭酸ガスに分解されることがわかる。分解速度は、分解環境の条件（土壌、汚泥等の種類、温度等）、発泡体の厚み等に依存するが、最終的には完全に水と炭酸ガスに分解される。なお、図に示した生分解速度は、先に述べたように、試験前の重量に対する分解後の重量減少率で評価している。しかし、実際は分解の過程の写真（河川敷のサンプル）に示したように、分解率が低い状態（3ヶ月）でも形が崩れている。よって、生分解性を機能として利用した製品展開の場合、「バイオエース」が発泡体として機能を持つ期間は、完全分解の期間より短いことを考慮する必要がある。

3.2.3 「バイオエース」の焼却処理

本発泡体は、自然環境中において微生物により自然分解されることが大きな特徴であるが、我が国の廃棄物処理の現状では、必ずしも埋め立て処理されるわけではなく、焼却処理されるケースも多い。「バイオエース」は、焼却処理を行う場合においても焼却時の燃焼カロリーがポリエチレンの約半分と低く（約6000 kcal/kg）、焼却炉への負担が小さくてすむために容易に焼却処理が可能である。また、表3に示したように、「バイオエース」燃焼時には、ハロゲンガスや有毒なガスの発生はない。

3.2.4 「バイオエース」の加水分解性

脂肪族ポリエステル樹脂は、基本的に加水分解性を有する。「バイオエース」の原料であるポリブチレンサクシネートについても同様であり、高温、多湿の条件下では加水分解が促進される。図6に、「バイオエース」の恒温・恒湿下での加水分解劣化挙動を示す。ここでは、恒温・恒湿下に一定時間曝された後の引っ張り強度低下を測定した。図に示したように、70 90% RHの条件下では3週間で試験ができないほど加水分解劣化をおこしてしまうことがわかる。一方、多湿化（95% RH）であっても、40 の温度条件下では、3ヶ月間強度低下が認められないことがわかる。バイオエースはじめとした脂肪族ポリエステル生分解性樹脂については、高温・多湿条件にさらされる用途への適用は、避けることが望ましい。

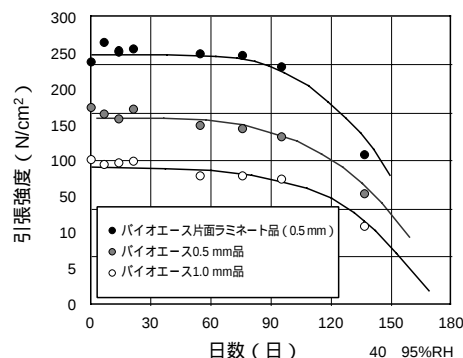
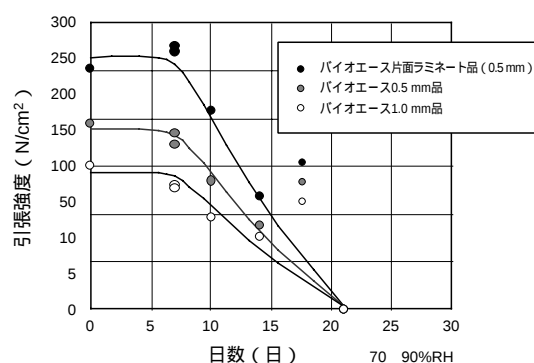


図6 「バイオエース」の加水分解劣化
Degradation of BIOACE induced by hydrolysis

4. 「バイオエース」の成形加工と用途展開

つぎに、「バイオエース」の加工性と具体的な用途展開例を示す。

「バイオエース」は、発泡体シート単層でもヒートシール性が良く、通常のポリエチレン発泡体と同様に溶断、ヒートシール、超音波による製袋加工ができる。また、発泡シートの表面に生分解性のフィルムラミネートを行うことも可能であるため、従来の非生分解性発泡シートにかわり、梱包資材としての展開ができる。更に、濡れ指数が40以上あり、印刷性にも優れているため、各種の印刷方法に対応でき、生分解性素材であることの表示なども可能である。写真1に「バイオエース」シートを用いた精密機器用の梱包袋を示す。

また、写真2に示すように、真空成形性も良くトレー等の成形も可能である。なお、真空成型加工時には2次発泡しないため、成形性は非常に良好である。

つぎに、「バイオエース」の生分解性機能を生かした用途を示す。

4.1 園芸用ガーデンテープ“エコガーデンテープ”⁷⁾

ガーデンテープは、園芸用として植物の成長に合わせて茎などをガイドの支柱に固定するテープで、従来はプラスチック被覆された針金や、紙と非分解性のプラスチック発泡体を基材としたものが用いられていた。しかし、近年の環境意識の高まり、ごみの分別収集の徹底により、このような材料では廃棄時に分別しきれないという問題があった。

生分解性ガーデンテープは、生分解性樹脂発泡シート“バイオエース”を基材として使用し、粘着剤として天然系自己粘着剤を用い、テープ加工することにより環境にやさしい園芸テープとして開発された（写真3：製品写真、使用例）。

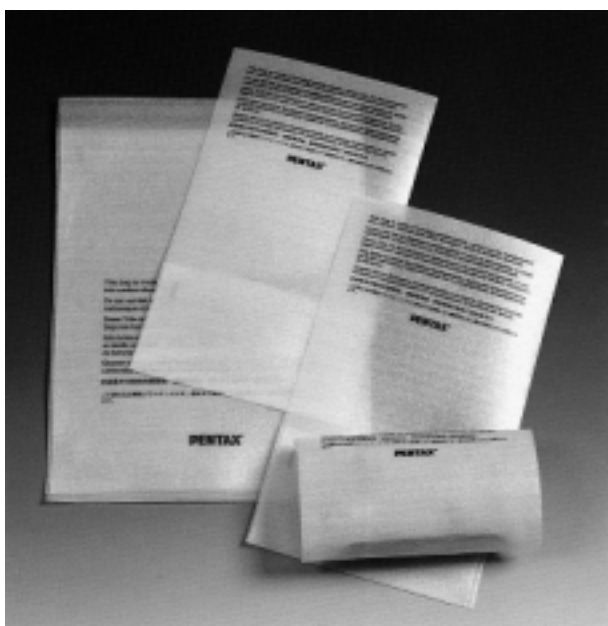


写真1 精密機器用梱包袋
Application of BIOACE (Package cushioning)



写真3 エコガーデンテープ
Biodegradable gardening tape product

この生分解性園芸テープは、生分解性の発泡基材と天然系の粘着剤の2層で構成されているため、使用後の分別処理問題がなく、土中に廃棄されても約1年ほどで水と炭酸ガスに完全に分解してしまう環境に対する負荷が少ない環境対応商品である。

また、発泡体を基材としているため柔軟であり植物を痛めることがなく、指で簡単にちぎることができて取り扱い易いという特徴や、粘着面同士は重ね合わせた部分を押し付けることで接着するが、他のものには接着しないという特徴も兼ね備えている。

4.2 人工海草

従来、アマモ場造成法は播種（はしゅ）法、栄養株移植法、苗移植法があるが、アマモ種子の流出、ダイバー作業の高コスト、作業性が悪いなどの問題があった。そこで、人工海草付き播種シートによるアマモ場造成法が開発された。これは、アマモ種子を付着させたロール状のシートに、生分解性発泡体を用いた人工海草を取り付け、海象条件の厳しい海域でも、人工海草によって海底地形の安定化を図りながらアマモ種子の生育を可能にする工法である⁸⁾。この工法に使用されている人工海草に、「バイオエース」が用いられている（写真4）。人工海草は、アマモが育成されるまでは海草としての働きをし、アマモが生育するころには自然界で分解して消滅する役割を果たす。また、川崎らは、人工海草による海流流速低減のモデル実験結果を報告している（図7）⁹⁾。この結果より、冲向きの流速はほぼ変化がないのに対し、岸向きの流速は2～3割の低減が見られる。一般に、砂移動は岸向き流速により巻き上げられ、冲向き流速

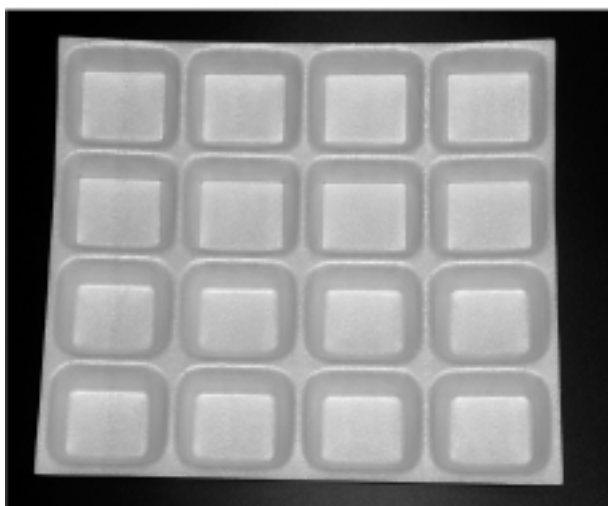


写真2 「バイオエース」成型品
Thermoforming tray of BIOACE

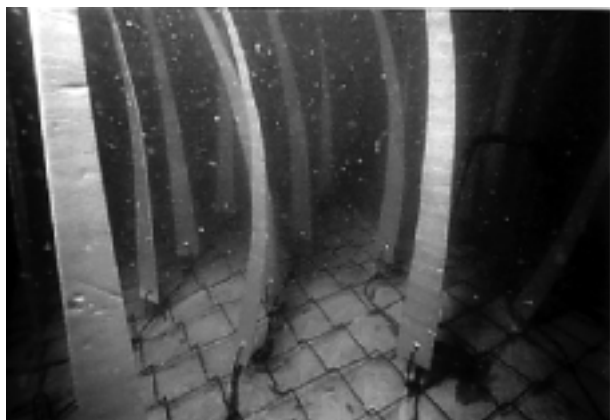


写真4 生分解性発泡体を用いた人工海草
Artificial seaweed made of biodegradable foam
"BIOACE"

参考文献

- 1) 社団法人 プラスチック処理促進協会 HP より
- 2) 「テクノロジー最前線 生分解性プラスチック」日経エコロジー, 2000年4月号, 44-47
- 3) 大島: 工業材料, 49, 10, (2001), 18-21
- 4) 「特集 踊り出る「植物資源」」: 日経エコロジー, 2002年3月, 31-41
- 5) USA Environmental Protection Agency H.P.(www.epa.gov)
- 6) Sato, Y., Iketani, T., Takishima, S. and Masuoka, H: Polym. Eng. Sci., 40, 1369(2000)
- 7) 「環境対応新発泡製品紹介」: 電工時報 No.107, 117-118 (2001)
- 8) 日刊水産経済新聞 H13.11.13
- 9) 川崎ら: 土木学会第56年回年次大会学術講演回要旨集, II-017, P34 (2000)

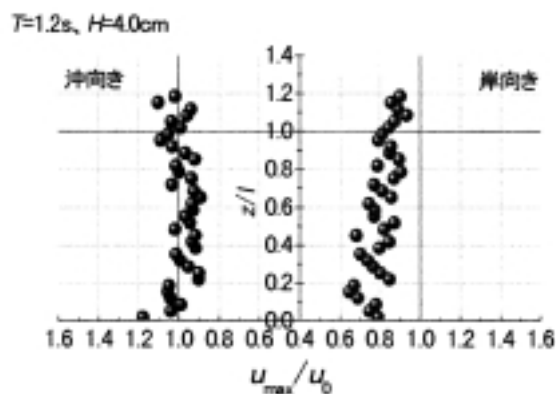


図7 人工海草による岸・沖向き最大流速の変化
Maximum tidal current changes, offshore and ashore,
due to artificial seaweed

で沈降することから、人工海草による底質移動の抑制効果が期待できる。よって、アマモ場造成に生分解性発泡体を用いることで、底質移動抑制効果と共に、環境を害することなく、効率的にアマモ場の造成が可能となる。このような自然界で生分解性を機能として生かした用途は、生分解性樹脂の得意とする分野であるため、今後更なる展開を図っていきたいと考えている。

5. 終わりに

生分解性樹脂発泡体「バイオエース」の特性及び用途展開例を紹介した。生分解性樹脂は、ポリ乳酸を中心に最近市場への浸透が活発化してきている。しかし、今後更に市場に定着していくためには、価格の最適化はもちろんのこと、生分解性樹脂に対する一般消費者の認知度の向上、処理コンポスト等のインフラの整備、容器包装リサイクル法を始めとする環境保護関連の法律とのリンクなどが必要であると考えます。一方、我々製造メーカーとしては、生分解性の機能を生かした用途開発を中心に積極的に市場展開し、生分解性樹脂が環境保全に寄与していくことを目指していきたい。