

研究論文

藻場再生用環境負荷低減型資材の開発

宮本晃吉*1、佐藤嘉洋*1、深谷憲男*2、山下 修*3、木下稔久*3、
王 文暉*3、野呂正孝*4、嶋崎太郎*4、西田圭一郎*4

Development of Environmental Load-reducing Materials for Recovering Seagrass Meadow

Kokichi MIYAMOTO*1, Yoshihiro SATO*1, Norio FUKAYA*2, Osamu YAMASHITA*3,
Toshihisa KINOSHITA*3, Wang WENHUI*3, Masataka NORO*4, Taro SHIMASAKI*4
and Keiichiro NISHIDA*4

Mikawa Textile Research Center*1*2 TBR CO.,Ltd.*3 KIRASHIKOU CO.,Ltd.*4

本研究では、藻場再生用環境負荷低減型資材として海水中での分解性に優れた繊維の開発を目的とした。具体的には、非晶性 PLA を用いることや、PBS に分解促進物質としてコーンスターチを添加することで試料の紡糸性と繊維の強度および海水中での分解性の両立を検討した。

その結果、非晶性 PLA では両者ともに満足できる可能性があることを見出した。また非晶性 PLA に PBS をブレンドし、ブレンド比率を変えることで海水中での分解性が制御可能であることを見出した。

1. はじめに

藻場は、魚類の産卵場や幼稚魚の生育場等として、生態学的・水産学的に重要な役割を担っているが、近年は、環境の変化等により藻場が急速に減少しており、その対策が急がれている¹⁾。

そこで昨年度²⁾より、生分解性繊維を用いることで環境への負荷を低減した藻場再生用資材の開発を進めてきた。具体的には、生分解性繊維からなる組紐に海藻の胞子体を塗布し、これを海域に設置された杭に固定して、杭から海藻を生長させる方法である。この場合、①波浪などにより組紐が切れたり、緩んだりして組紐が流出した場合に、組紐が漂流物になるのを防ぐため、②うまく胞子体が生長せず枯れてしまった場合、組紐にホヤ類等が付着して塊状になり、杭への再設置が困難になることを防ぐため、海藻が仮根を張った後、つまり海中設置後6ヶ月程度で組紐が分解することが求められている。

これに対して昨年度の研究²⁾では、ろ過海水を用いた実験水槽内の海水中で浸漬した繊維の強度が約4N以下になると、破断が起きていることを見出したが、試作した繊維の物性が低く製紐できなかつた。

そこで本研究では、試料の紡糸性と繊維の強度および海水中での分解性の両立を目標とした。具体的には、①組紐の製造要求として強度2g/D以上であること、②藻場再生用資材の製品要求として海水浸漬期間6ヶ月後に強度4N以下に低下することである。

2. 実験方法

2.1 試料

上記目標を達成するために非晶性 PLA (ポリ乳酸) と PBS (ポリブチレンサクシネート) を選定した(表1)。また PBS に分解促進物質としてコーンスターチを添加することを検討した。

表1 検討試料一覧

	試料名	詳細
PLA/PBS ブレンド系	PLA/PBS=100/0	非晶性PLA
	PLA/PBS=75/25	PLAとPBSを重量比75:25にてドライブレンド
	PLA/PBS=50/50	PLAとPBSを重量比50:50にてドライブレンド
	PLA/PBS=0/100	PBS
PBS系	PBS/CS=90/10	PBSにコーンスターチ10wt%添加

2.1.1 PLA/PBS ブレンド系の検討

望月³⁾は、ポリ乳酸は非晶部から分解が進行することを報告している。そこで本研究では、非晶性の PLA を選定し、海水中での分解性向上を検討した。また、非晶性 PLA に海水中での分解性が異なる PBS をブレンドし、海中での分解性コントロールを検討した。

2.1.2 PBS 系の検討

海水中での分解性向上を目的に、PBS へコーンスターチの添加を検討したが①コーンスターチの吸湿速度が速く紡糸時に発泡すること、②コーンスターチの分散性が悪いことの2点問題があり、紡糸が困難であった。そこで窒素雰囲気下にて混練を行い、コーンスターチ 10wt%にてマスターバッチを作製した。

*1 三河繊維技術センター 産業資材開発室 *2 三河繊維技術センター 産業資材開発室 (現 尾張繊維技術センター機能加工室) *3 ティビーアール株式会社 *4 株式会社吉良紙工

- ・温度条件 200-200-200-200
- ・使用機器 ラボプラストミル 2D25-S
(榊東洋精機製作所社製)

2.2 紡糸条件

モノフィラメント溶融紡糸機を用いて各樹脂の紡糸性評価を行った。各樹脂の紡糸条件は以下のとおりである。

- ・ノズル 6H-φ1.0 L/D=2
- ・紡糸温度
PLA/PBS=100/0
220-220-220-220-220-220-220
PLA/PBS=75/25、PLA/PBS=50/50、
PLA/PBS=0/100、PBS/CS=90/10
200-200-200-200-200-200-200
- ・冷却水槽 40℃
- ・エアギャップ 60mm
- ・延伸条件 温水延伸槽 80℃
- ・延伸倍率 3倍～9倍
- ・使用機器 モノフィラメント溶融紡糸装置 TN35
(中部化学機械株式会社)

2.3 製紐条件

PLA/PBS=100/0 および PLA/PBS=0/100 について、約 900D のモノフィラメントを作製し、製紐可否の確認を行った。製紐条件は以下のとおりである。

- ・打方 6 打ち
- ・試作場所 ティビーアール株式会社

2.4 各試料の物性評価

2.4.1 強伸度測定

テンシロン RTG-1310 (榊エー・アンド・デイ社製) を用いて強伸度の測定を行い、海水中での分解性を評価した。測定条件は以下のとおりである。

- ・チャック間距離 100mm
- ・引張速度 100mm/min
- ・温湿度 20℃ 65%RH

2.4.2 電子顕微鏡による表面形状観察

電子顕微鏡 JSM-5310LV (日本電子株式会社製) を用いて表面形状の観察を行い、海水中での分解性を評価した。

2.5 海水浸漬試験評価

作製した試料の海水中での分解性を評価するため、ろ過海水を循環させた屋内水槽(縦 150cm×横 360cm×深さ 80cm)に、試料を取付けた枠(縦 46cm×横 60cm×厚さ 2cm)を浸漬させた。昨年度の研究²⁾では、ろ過海水の流れと平行に枠を浸漬させたが、本研究では枠内の試料のより前面にろ過海水があたるように、ろ過海水の流れと垂直に枠を浸漬させた。ろ過海水はオーバーフローにて 12ℓ/min の水量で循環させた。図 1 に海水浸漬試験の模式図を示す。海水浸漬試験は平成 24 年 10 月 17 日から開始し、海水浸漬期間 1 ヶ月、3 ヶ月、6 ヶ月に

て試料を採取し、海水中での分解性評価を行った。このときの海水温度は 9℃～24℃であった。

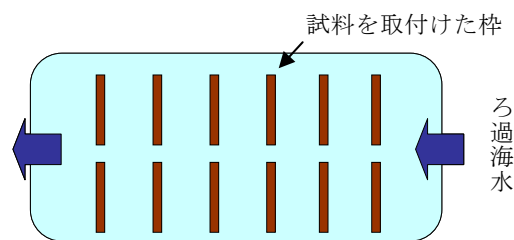


図 1 海水浸漬試験 模式図

3. 実験結果及び考察

3.1 PLA/PBS ブレンド系繊維の評価

3.1.1 PLA/PBS ブレンド系の紡糸性・強度の評価

モノフィラメント溶融紡糸装置を用いて各樹脂の紡糸性を評価した(表 2)。PBS に対する PLA の割合が大きいかほど樹脂の延伸性はよくなる傾向があった。また、PLA/PBS=100/0 は延伸倍率 6 倍以上、PLA/PBS=75/25 は延伸倍率 7 倍以上で繊維の白化が生じた。

表 2 紡糸結果

試料名	延伸倍率						
	×3	×4	×5	×6	×7	×8	×9
PLA/PBS=100/0	○	○	○	○	○	△	×
PLA/PBS=75/25	○	○	○	○	○	△	×
PLA/PBS=50/50	○	○	○	△	×	×	×
PLA/PBS=0/100	○	○	△	×	×	×	×

可紡性 ○:安定 △:糸切れあり ×:紡糸不可

延伸倍率と強度 (g/D) の関係を図 2 に示す。PLA/PBS=100/0、PLA/PBS=75/25 は、延伸倍率が高くなるにつれて強度が増加したが、特に延伸倍率 6 倍で強度が大きく増加し、延伸倍率 8 倍で強度が低下した。西村ら⁴⁾はポリ乳酸の紡糸において、過延伸によってフィラメント内に多数のマイクロボイドが発生して繊維が白化し、繊維の強度が低下すると報告している。つまり PLA/PBS=100/0、PLA/PBS=75/25 においては、延伸倍率 8 倍で過延伸によって繊維内にマイクロボイドが発生していることを示唆している。

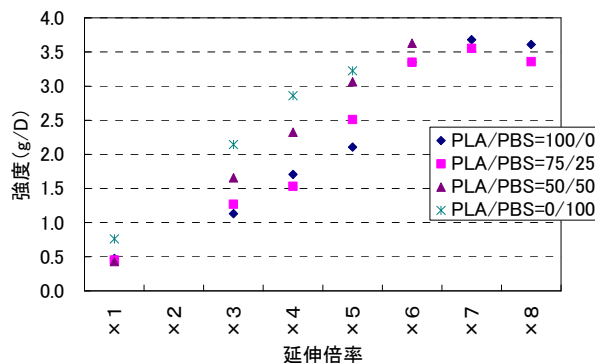


図 2 延伸倍率と強度の関係

目標とする 2g/D を満たし、各試料とも比較的安定して紡糸可能な延伸倍率 5 倍にて 840D~920D のモノフィラメントを作製し、海水浸漬試験を行った。

3.1.2 PLA/PBS ブレンド系の海水中での分解性評価

海水浸漬試験前後の物性評価により各試料の海水中での分解性評価を行った。海水浸漬試験前後の重量測定を試みたが、けい藻類の付着によって試験期間が長くなるにつれ測定が困難になった。図 3、図 4、図 5 に各試料の海水浸漬試験前後の試料表面形状を示す。

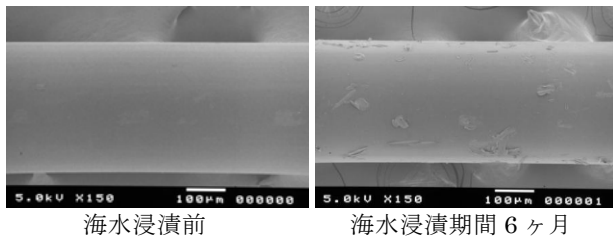


図 3 PLA/PBS=100/0 の試料表面形状

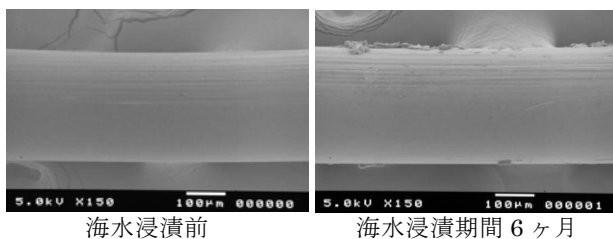


図 4 PLA/PBS=75/25 の試料表面形状

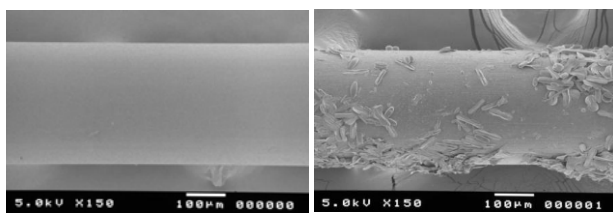


図 5 PLA/PBS=0/100 の試料表面形状

また、各試料の海水浸漬期間と強度保持率の関係を図 6 に示す。PLA/PBS=100/0 では、海水浸漬による試料表面形状の変化は見られないが、海水浸漬期間が長くなるにつれて強度が低下している。具体的には、海水浸漬期間 6 ヶ月で強度が 17.3N から 7.6N と約 60% 低下したが、目標である海水浸漬期間 6 ヶ月後に強度 4N 以下を達成できなかった。しかしながら、繊維径を細くし初期強度を調整することで目標を達成できる可能性があると考えられる。

また、PLA に対する PBS のブレンド比率が高まるにつれて強度低下するまでの期間が長くなる傾向がある。つまり PLA と PBS のブレンド比率を変えることで、海水中での分解性をコントロールできる可能性がある。

なお、PLA/PBS=0/100 は、試料表面形状が滑らかなままであり、さらに顕著な強度低下も確認できなかった。

望月³⁾は、PBS などの酵素分解型と PLA などの非酵

素分解型の生分解挙動を比較している。酵素分解型の繊維の場合、酵素分子が分解の主役であり、分解は表面から内部へ侵食を伴いながら進行する。非酵素分解型の繊維の場合、繊維内部に容易に侵入できる水や触媒などの低分子化合物が分解の主役であり、分解は表面のみならず内部からも同時に進行するが、表面形態は一見したところほとんど変化がないと報告している。

このことから、PLA/PBS=100/0 は非酵素分解が進行しているが、酵素分解型である PLA/PBS=0/100 は、海水浸漬期間 6 ヶ月ではほとんど分解されていないことを示唆している。一方ブレンド系である PLA/PBS=75/25 は、試料表面形状に変化がなく強度が低下している。

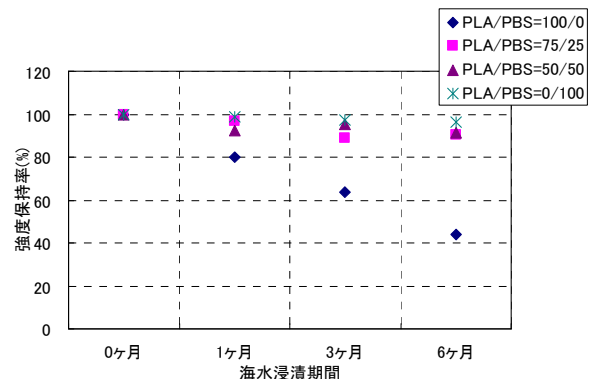


図 6 海水浸漬期間と強度保持率の関係

3.1.3 試料形状が海水中での分解性に及ぼす影響

PLA/PBS=100/0 および PLA/PBS=0/100 について組紐の試作を行い、製紐可能であることを確認した。組紐の構成および強度を表 3 に示す。

表 3 組紐の構成および強度

試料名	構成	目付け(g/m)	直径(mm)	強度(N)
PLA/PBS=100/0	4×2×6	5.01	3.5	510
PLA/PBS=0/100	4×2×6	5.15	3.4	1060

組紐の海水浸漬試験を行い、試料形状の違いが海水中での分解性に及ぼす影響を評価した。PLA/PBS=100/0 のモノフィラメントと組紐について、海水浸漬期間と強度保持率の関係を図 7 に示す。

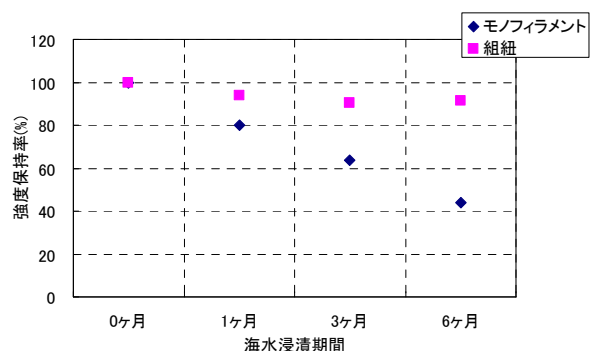


図 7 海水浸漬期間と強度保持率の関係

モノフィラメントと比較し組紐では強度低下するまでの期間が長くなる傾向があった。これは組紐の場合、組紐の内部は海水の循環性が劣るため、組紐内部のフィラメントの分解が遅れたことが考えられる。そのため、モノフィラメントと製品形状である組紐の海水中での分解性について相関を把握しておく必要がある。

3.2 PBS 系繊維の評価

3.2.1 PBS 系の紡糸性・強度の評価

海中での分解性向上を狙い PBS/CS=90/10 の紡糸を検討したが、紡糸時に発泡が生じ紡糸が困難であった。そこで窒素雰囲気下にて混練を行い、マスターバッチを作製し、モノフィラメント溶融紡糸装置にて紡糸を行った。この結果、紡糸時の発泡はなくなり紡糸可能となった。また、試作したモノフィラメントの試料断面形状を図 8 に示す。これによりコーンスターチが均一に分散できたことがわかる。

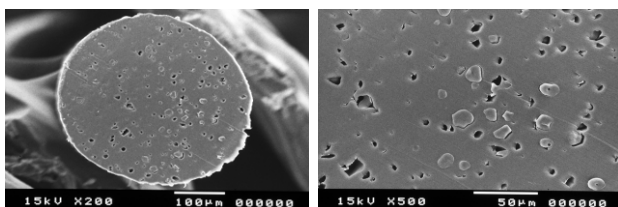


図 8 PBS/CS=90/10 の試料断面形状(右 拡大写真)

PBS/CS=90/10 の紡糸性および強度を評価した(表 4)。紡糸性、強度が両立できる延伸倍率 4 倍にて約 1200D のモノフィラメントを作製し、海水浸漬試験を行った。

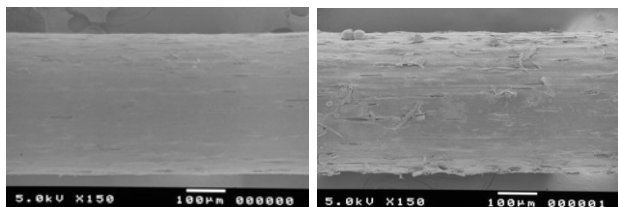
表 4 PBS/CS=90/10 の紡糸性および強度

	延伸倍率				
	×1	×2	×3	×4	×5
延伸性	○	○	○	△	×
強度(g/D)	0.42	-	1.50	1.86	-

可紡性 ○:安定 △:糸切れあり ×:紡糸不可

3.2.2 PBS 系の海水中での分解性評価

海水浸漬試験前後の物性評価により PBS/CS=90/10 の海水中での分解性評価を行った。



海水浸漬前 海水浸漬期間 6 ヶ月

図 9 PBS/CS=90/10 の試料表面形状

図 9 に海水浸漬試験前後の試料表面形状を示す。海水浸漬期間 6 ヶ月ではクラックなど生じず、試料表面に変

化は見られなかった。

また、PLA/PBS=0/100、PBS/CS=90/10 について、海水浸漬期間と強度保持率の関係を図 10 に示す。PBS/CS=90/10 は、6 ヶ月の海水浸漬試験ではほとんど強度低下が見られず、試料表面形状にも侵食が見られないことからほとんど分解していないと考えられる。しかしながらベース樹脂である PBS の分解が進行すれば、コーンスターチの分解促進効果によって強度が顕著に低下することが考えられる。

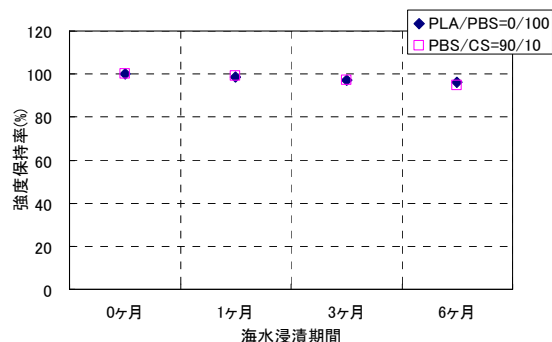


図 10 海水浸漬期間と強度保持率の関係

4. 結び

試料の紡糸性と繊維の強度および海水中での分解性向上の両立を目的として、非晶性 PLA を用いることや PBS にコーンスターチを添加することを検討した。

その結果、非晶性 PLA では、繊維径を細くし初期強度を調整することで、両者ともに満足できる可能性が見出した。

また、非晶性 PLA に海水中での分解性が異なる PBS をブレンドし、ブレンド比率を変えることで海水中での分解性が制御可能であることを見出した。

一方、PBS に分解促進物質であるコーンスターチを添加したが、今回の試験期間では目標とする分解性が得られなかった。

謝辞

本研究において、海水浸漬試験に協力して頂いた愛知県水産試験場漁業生産研究所に深く感謝申し上げます。

文献

- 1) 水産庁：磯焼け対策ガイドライン、(2007)
- 2) 宮本ほか：あいち産業科学技術総合センター研究報告, 1, 138-141(2012)
- 3) 望月政嗣：繊維学会誌, 52(5), 200-208(1996)
- 4) 西村, 丹羽, 原田, 小林：三河繊維技術センター研究資料, 248, 32-37(1997)