

# ポリオレフィン系繊維への 生分解誘因添加剤利用に関する調査

加工技術部 小林久行\*, 西村美郎、加藤和美

## 1. はじめに

産地資材業界はポリオレフィン系繊維を主素材とした生産活動を行っているため、最近の環境保全の高まりから対策の必要に迫られている。脂肪族ポリエステル等の生分解性繊維も研究されているが、資材用繊維としてまだポリオレフィン系繊維に代替できるところまでには至っていない。そこで、業界が関心を寄せつつあるのがポリオレフィン系への生分解誘因添加剤の利用である。

ポリオレフィン系への生分解誘因添加剤の利用は、製品価格、物性等に優れているといわれているが、その生分解性に問題があるともいわれ、また、繊維での実績がないなど実体が不透明である。そこで、今後の資材用エコ繊維展望のため資材用の生分解性繊維の現状とポリオレフィン系への生分解誘因添加剤利用の現状を調査した。

## 2. 生分解性繊維の現状

### 2.1 ポリマーの市場動向<sup>1)</sup>

すでに上市されているグリーンプラを表1に示す。1990年代初期に100トン弱で始まったわが国のグリーンプラ市場は、2000年は3500トン超が見込まれ、2001年には5000トン近くにまで成長することが予測されている。なお、2000年の全世界でのグリーンプラ生産量は3.5～4.0万トンと予測される。

今後もすでにカーギル・ダウ社が14万トン/年の大規模PLA（ポリ乳酸）製造プラントの建設を発表し、日本の4社が数年以内にそれぞれ1万トン/年規模の市場開拓を視野に入れている。また、昭和・高分子は2003年前後に現在の3千トン/年規模のバイオノーレ生産設備の2万トン規模への増設、ダイセル化学工業はセルグリーンを1千トン規模から5千トン規模への増設を発表しており、三井化

学も現行5百トン規模のレイシア生産設備の拡大を計画している。

グリーンプラの最大の課題はコストであが、現在、市場拡大方向に合わせた輸入および量産効果が徐々に顕在化しつつあり100円/kg/年程度の価格低下が実現し、平均価格600円/kg以下を達成しつつある。

表1 国内外で実用化されたグリーンプラ

| 分類     | 商品名                               | 成分                                   | 製造企業                                             | 規模 <sup>a)</sup> , t/y |
|--------|-----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------|
| 微生物産生系 | ビオグリーン                            | ポリヒドロキシブチレート                         | 三菱ガス化学                                           |                        |
| 化学合成系  | NatureWorks                       | ポリ乳酸                                 | Cargill-Dow                                      | 4,500(⇒140,000)        |
|        | ラクタイレイシア                          |                                      | 島津製作所                                            | 100                    |
|        | セルグリーン                            |                                      | 三井化学                                             | 500                    |
|        | PH TONE                           | ポリカプロラクトン                            | ダイセル化学工業                                         | 1,000(⇒5,000)          |
|        | UCC                               |                                      | UCC                                              | 4,500                  |
|        | バイオノーレ                            | ポリブチレンサクシネート<br>ポリ(ブチレンサクシネート/アジベート) | 昭和化学/昭和電工                                        | 3,000(⇒20,000)         |
|        | ユーベック                             | ポリ(ブチレンサクシネート/カーボネート)                | 三菱ガス化学                                           | 10⇒1,000               |
|        | ルナーSE Biomax                      | ポリエチレンサクシネート                         | 日本触媒<br>DuPont                                   | 90,000 <sup>b)</sup>   |
| 天然物利用系 | Ecoflex                           | ポリ(ブチレンサクシネート/テレフタルート)               | BASF                                             |                        |
|        | EasterBio                         |                                      | Eastman Chemicals                                | 1,350                  |
|        | ポルメル                              | ポリビニルアルコール                           | クラレ                                              |                        |
|        | ボーセノーレ                            |                                      | 日本合成化学工業                                         |                        |
|        | コーンボール<br>セルグリーン PCA<br>Lunare ZT | 植物澱粉<br>酢酸セルロース                      | 日本コーンスターチ<br>ダイセル化学工業<br>Planet Polymer<br>⇒日本触媒 |                        |
|        | ドロコ CC                            | キトサン/セルロース/澱粉<br>澱粉/化学合成系            | アイセロ化学<br>Novament ⇒日本合成化学                       |                        |
|        | Mater-Bi                          | グリーンプラ                               |                                                  | 8,000                  |

\*a) 出典: D. Egle, BioCycle, March, p.64 (1998), 下里純一郎, 環境機器誌, 8月号, p.98 (1999) にBPS調査結果を加えた。

⇒: 公表された増設計画

\*b) 汎用PETを含めた併産能力

表2 グリーンプラマーク表示製品例<sup>a)</sup>

|                                                                           |                                     |
|---------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| 1. 日常生活用品                                                                 | ・ 台所用品:<br>ラップフィルム用カッター(1)          |
| ・ 文具:<br>窓付き封筒(3)、ヘッダ<br>付封筒(1)、書類クリアホル<br>ダ(2)                           | ・ ガーデニング:<br>鉢、ネット(1)、ブロック(1)       |
| ・ ブックカバー(1)                                                               | 2. 産業資材                             |
| ・ 電気・電子機器/メディア:<br>記録メディア包装(1)                                            | ・ 農業資材:<br>マルチフィルム(2)、保護フィ<br>ルム(1) |
| ・ 包装用品:<br>衣服袋(1)、果物野菜包装<br>袋(1)、手提げ袋/レジ袋/生<br>ごみ袋(4)、紐/ロープ(2)、<br>緩衝材(2) | ・ 土木・建設資材:<br>土嚢袋(1)、標識(1)          |
| ・ 衣服:<br>繊維(1)                                                            | ・ 林業資材:<br>水産業資材:<br>藻(1)           |
|                                                                           | ・ その他:                              |

\*a) 2000年11月1日時点

## 2.1 生分解性繊維の品質性能

生分解性プラスチック研究会(BPS)は安全性

\* 現在、尾張繊維技術センター

と生分解性を確認し、ポジティブリストに登録された材料で構成されるプラスチック製品をグリーンプラ製品として認定し、統一シンボルマークを付与している。認定製品例を表2に示すが、そのほとんどはフィルム、不織布、成型品で繊維は衣服用繊維、紐・ロープ、土嚢袋が見られがその生産量はごくわずかであると思われる。特に、紐・ロープ、土嚢袋等に用いられる資材用繊維は強力など高い物性と低価格を要求されるため実用化が最も遅れている。

各種生分解性ポリマーの溶融紡糸試験結果を表3<sup>3)</sup>に示す。紡糸性や耐熱性から見て現在のところ資材用繊維として利用可能なグリーンプラはPLAとPBS（ポリブチレンサキシネート）を主素

材とするもので、他のポリマーは生分解性やその他の柔軟性等の特性を改善するための重合またはブレンド材として用いられる。

PLAはトウモロコシなどのデンプンを原料とする化学合成ポリマーで、再生可能な天然材料を原料とする利点を持つが、ポリオレフィン系繊維と比べるとその性状が硬いのが難点である。生分解性については発酵コンポストにおける分解は速いが、土壌中や水中では遅い。

PBSは石油を原料とする化学合成ポリマーで、繊維は柔軟性があり、製品風合いがよい。PBSの生分解性は発酵コンポストではPLAより速いが土壌中においてはPLAより速い。

表3 各種生分解性樹脂の溶融紡糸試験結果

| 生分解性樹脂        | 紡糸性 | 強度 (N/tex) | 伸度 (%) | 耐熱性 (°C) |
|---------------|-----|------------|--------|----------|
| ポリ乳酸系         | 良   | 0.40       | 31     | 160      |
| ポリブチレンサキシネート系 | 良   | 0.35       | 40     | 110      |
| ポリカプロラクトン     | 良   | 0.53       | 27     | 60       |
| ポリヒドロキシ酪酸系    | 困難  | 0.17       | 22     | 150      |
| デンプン系         | 困難  | 0.29       | 16     | 80       |

### 3. ポリオレフィン系ポリマーの生分解性

化学物質評価研究機構の大武ら<sup>3)</sup>は低密度ポリエチレン (LDPE) が、酸素が十分に供給され、かつ微生物活性な土壌では図1、2に示すように明らかに物性が低下することを見出している。同じポリオレフィンでも結晶化度の低いLDPE、もしくは直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) にこの傾向が見られ、高密度ポリエチレン (HDPE) やポリプロピレン (PP) にはほとんど見られなかった。また同じLDPEでも微生物活性な土壌、すなわち微生物生息数の多い堆肥、平山山村土壌、黒墨土、砂の順に影響が大きかった。そして、分解途上のLDPEフィルムが高分子の部分でも通常の酸化分解とは異なった機構で分解することを見出した。分解に関与する土壌菌は納豆菌の一種であり、稲わらに付着する常在菌で、何処にでも分布している。

静岡大学の西田ら<sup>4)</sup>はポリエチレンやナイロンが白色腐朽菌によって分解されると報告している。

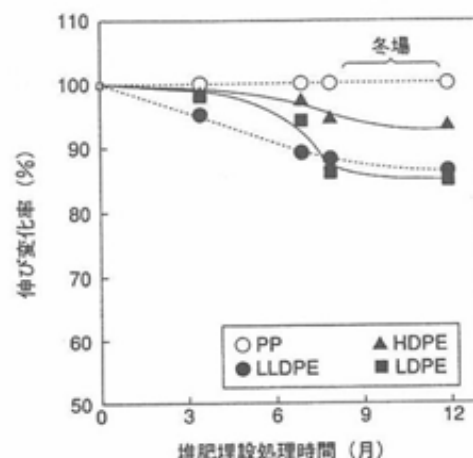


図1 破断伸びの保持率と処理時間

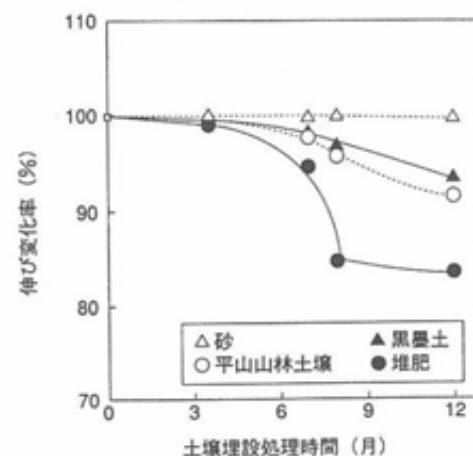


図2 土壌タイプの影響

木材の主要構成成分であるリグニンを分解する木材腐朽菌の一種である白色腐朽菌 IZU-154 株でのポリエチレン膜の生分解テストの結果を図3に示す。ポリエチレンは窒素あるいは炭素源を制限した培養条件下、すなわちリグニン分解に適する培養条件下で分解されることが明らかとなった。ポ

リエチレン分解には白色腐朽菌の生産する菌体外酵素のうちマンガンペルオキシダーゼ (MnP) が最も関与していると思われる。

以上の文献からポリオレフィン系ポリマーは、分解しないと思われていたが、埋設条件によっては分解することが明らかとなった。

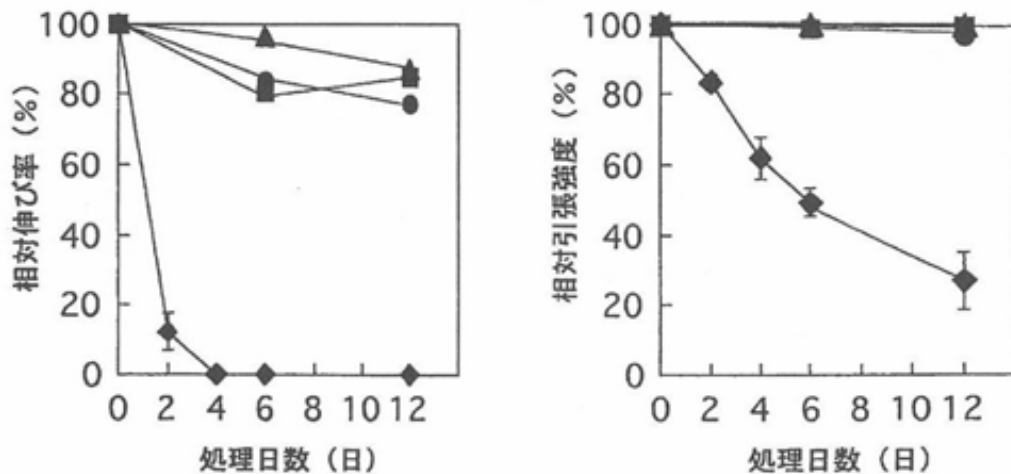


図3 ポリエチレン分解に及ぼす窒素量の影響 (IZU-154 株処理)  
 ■ : 0.75g/l ● : 0.5g/l ▲ : 0.25g/l ◆ : 0g/l (N-0 培地)

#### 4. ポリオレフィン系ポリマー用生分解誘因添加剤

##### 4.1 生分解誘因添加剤

市販のポリオレフィン系ポリマー用生分解誘因添加剤は数種あるが、それらはポリエチレンベースにデンプンと自動酸化剤を加えたマスターバッチで供給されている。一般的には、ポリオレフィン系ポリマーへこのマスターバッチが10~30%添加されたものがフィルム、成形品などの製品となっている。

ポリマーにはデンプンと自動酸化する脂肪酸が含まれており土中に埋めた場合、天然に存在する金属塩がこの脂肪酸と反応して過酸化物が生成、この過酸化物がポリマーの結束を崩し、分子の鎖を分解する。同時にデンプンは、土中の微生物によってポリマーの表面から遊離、これによって表面積が大きくなり過酸化物との反応が促進される。さらに、微生物に対する物理的損傷も分解を促進させる。

##### 4.2 市場動向

生分解性プラスチックの研究開発は、日本では1989年のBPSの発足を契機として活発化してき

ているが、同時期頃からポリオレフィン系プラスチックへの生分解誘因添加剤製品も開発が始まっている。

現在、価格の優位性や強度、柔軟性などの優れた物性から農業用のマルチシートや紐、そして家庭用のゴミ袋や買い物袋などに利用されている。欧米では、生ゴミ等有機系廃棄物を堆肥化(コンポスト化)し農地に還元するシステムが古くから構築されており、生分解誘因添加剤製品も庭ゴミ収集袋、買物袋として実績がある。なお、利用実績のある製品はフィルムやテープヤーンであり、資材用のモノフィラメントについては情報が無い。

市場では生分解誘因添加剤製品を生分解生製品として販売している例が多いが、BPSではポリオレフィン系ポリマーを生分解性とは認めていないので生分解誘因添加剤を使用した製品も当然シンボルマークの対象とはなり得ない。

東京23区では生分解製品としてではなく、可燃性ゴミ袋としてデンプン85%+ポリエチレン15%のものが指定されている。

#### 4.3 生分解性

生分解誘因添加剤ポリマーの一種であるデグラ・ノボン（ノボンジャパン㈱）の実験例<sup>9)</sup>によると、業務用コンポスター（バクテリア醗酵型、槽内温度80℃）にて生ゴミの入ったデグラ・ノボン製ゴミ袋（LLDPE80/デグラ20）をコンポスト化テストの結果、最短で約5時間30分にて袋は跡形もなく分解、消滅し完全に堆肥化されたという。図4、5に生分解テスト結果を示す。また、大武ら<sup>9)</sup>はエコマスターフィルム（萩原工業㈱）でも同様の結果を示している（図6）。

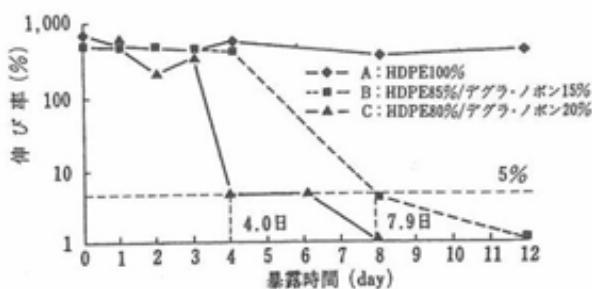


図4 デグラノボン添加HDPEフィルムの温度促進テスト (80℃、ASTM D3826)

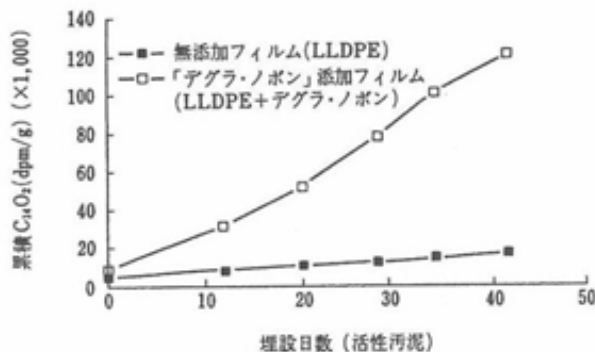


図5 デグラノボン添加フィルムの生分解時のC<sub>14</sub>O<sub>2</sub>発生の様子 (C-14のシンチレーションカウンタ測定) (ASTM D5209-91)

しかし、水野ら<sup>7)</sup>の生分解性と光分解性を併せ持つエコスタープラス（萩原工業㈱）を20%添加した射出成型機によるダンベル試験片についてのテストでは、土壌、河川水、海水、活性汚泥処理槽のいずれにおいても分解が見られなかった。表面に露出したデンプン粒では生物分解が起こって

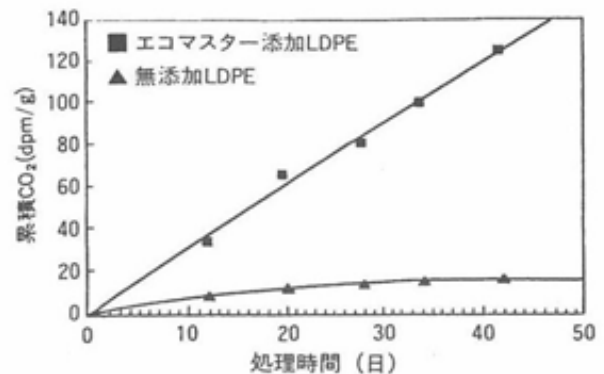


図6 処理時間とCO<sub>2</sub>発生量との関係

いるが、プラスチック部分では微生物の影響は見られない。

我々は発酵堆肥、土壌、海水、池水において各種生分解性繊維の生分解テストを行ってきた。図7には我々が開発したPLA70/PBS30モノフィラメントとの比較を示すが、土中等においても劣化が見られなかった。メーカー等の生分解性テストはフィルムやダンベル試験片で行われることが多く、高い延伸をかけたモノフィラメントによる場合はほとんど見られない。したがって、現状では比較することはできないが、PEモノフィラメントの場合には生分解誘因添加剤の短期的生分解性は認められなかった。

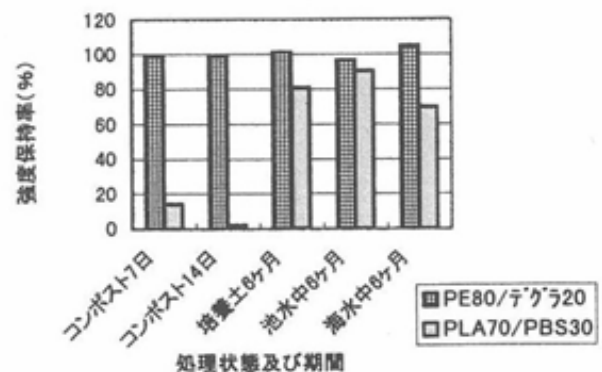


図7 埋設等による生分解性

#### 5. その他汎用ポリマーの生崩壊性の研究状況

岐阜県繊維試験場（現在は岐阜県製品技術研究所）の林ら<sup>8)</sup>は「汎用樹脂と澱粉との混練性および紡糸特性」について報告している。ポリエチレンに可塑化デンプンを10%添加したマルチフィラメントを紡糸し、その曳糸性や物性を評価してい

る。紡糸性はLLDPEとブレンドしたものが最も良く、2.5倍の延伸率で強度は0.58g/dであった。

北陸先端化学技術大学の中谷らは平成12年度から「環境分解性ポリオレフィンの開発」に取り組んでいる。まだ詳細は不明であるが、分解開始剤入りのマイクロカプセルをオレフィン重合時にブレンドし、ポリオレフィン材料の優れた物性を変えずに任意の分解開始時間の設定が可能なポリオレフィンの創製を目指している。

## 6. 生分解性ポリマーへの分解促進剤添加

生分解誘因添加剤を生分解性がないかあるいは低いポリマーの分解誘因・促進のための添加剤として捉えてきたが、グリーンプラ製品の寿命を使用場面/環境に整合させるための添加剤の研究も進められている。生分解性の脂肪族ポリエステルやPVAに、デンプンや椰子殻粉末等を加え、分解消滅期間を調節する技術は生分解性ポリマー実用化のための最も重要な技術課題である。デンプンと変性PVAに脂肪族ポリエステルを加えた複合アロイは、易分解性ポリマーとして知られている。また、脂肪族ポリエステルに椰子殻粉末を配合したポリマーはアメリカ特許を取得し、ゴミ袋、土嚢袋などで商品化されている。その他、脂肪族ポリエステルとデンプンのアロイなども開発されている。

これらは今のところフィルムやフラットヤーンとして実用化しているが、資材用繊維としては試験段階と思われる。天然系材料の利用だけでなく、酸化チタン等の利用も含め生分解性制御の研究は加速されつつある。

## 7. 終わりに

「循環型社会形成推進基本法」のうち「容器包装リサイクル法」は2000年4月から完全施行されているが、2001年4月からは「家電リサイクル法」、「資源有効利用促進法」、「グリーン購入法」が施行される。これによって生分解性繊維の需要にもか

なりの追い風が期待できると思われるが、三河産地のロープや漁網・ネットなどの資材メーカーは従来製品との価格や品質比較において逡巡しているのが現状であろう。

コスト、品質において優れる生分解誘因添加剤利用ポリオレフィン系ポリマーはゴミ袋等フィルム製品では出回っているといわれる。しかし、モノフィラメント等資材用繊維についてはほとんど見かけることはない。これは当センターでのテストによっても明らかになっているように、HDPEを原料とするモノフィラメントの分解性によるものと思われる。ただし、生分解性についてはLLDEフィルムにおいても問題がないわけではなく、デンプン成分の分解後のPE微粒子が数年という単位で生分解されるという保証はない。これまでの研究によると、PEの生分解のためには特定の菌、特定の条件下において長期間を要するからである。

以上、ポリオレフィン系への生分解誘因添加剤利用に関して現状を調査した。今後の利用という点に関しては、エコロジー社会において生崩壊と生分解を如何に評価するかがポイントになると思われる。

## 引用・参考文献

- 1) 大島一史, プラスチックス, Vol.52, No.1, 112(2001)
- 2) 西村美郎ら, 三河繊維資料, No.249, 1(1998)
- 3) 大武義人ら, 工業材料, Vol.47, No.10, 98(1999)
- 4) 西田友昭, ECO INDUSTRI, Vol.6, No.3, 5(2001)
- 5) 富山績, プラスチックス, Vol.50, No.4, 101(1999)
- 6) 大武義人ら, 工業材料, Vol.43, No.11, 66(1995)
- 7) 水野渡ら, 高分子論文集, Vol.58, No.2, 59(2001)
- 8) 林浩司, 岐阜繊維試験場研究報告, No.22, 24(1999)