

Application News

No. A632

フーリエ変換赤外分光光度計 FTIR

FTIRとDSC、TGAによる酸化型分解性および生分解性プラスチックバッグの分析

はじめに

プラスチックは一般に、低密度ポリエチレン (LDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE)、ポリプロピレン (PP) およびポリスチレン (PS) のような石油系ポリマーを原材料としており¹⁾、低コストで耐久性や汎用性が高いことから、私たちの身の回りの製品にも広く使用されています。しかし、ほとんどのプラスチックは生分解性が低いため、廃棄されたプラスチックは長期にわたって環境中に残存し²⁾、残存中に紫外線や海水、摩擦の影響を受けてプラスチックが微細化され (マイクロプラスチック)、大きな環境問題となっています。その代替として、酸化型分解性 (O-BD) および生分解性 (BD) などの異なったプラスチック製品が市場に導入されています。

酸化型分解性プラスチックは、石油系ポリマーからなりませんが、酸化機構により光と酸素の存在下でポリマー鎖の構造を破壊する添加剤を含んでいます¹⁾。また、デンプンは再生可能であり、生分解性が高く、さらに、低コストであるため、生分解性プラスチックの候補として考えられてきました³⁾。

フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR)、示差走査熱量計 (DSC) および熱重量測定装置 (TGA) による生分解性プラスチックバッグの分析は、その成分と熱特性を明らかにし、新素材開発の一助となります。

Joyce Lim*, Zhen Hao Lee*, Ai Ming Chua*
S. Iwasaki, M.Ota

* : Application Development & Support Centre, Shimadzu (Asia Pacific) Pte Ltd, Singapore

分析試料

試料として、図1に示すラベルが表記された6枚のプラスチックバッグ (市販品) を用意しました。

- ・酸化型分解性 (O-BD) 3枚
- ・生分解性 (BD) 2枚
- ・従来のポリエチレン (PE) 製 1枚

これらの特性について、FTIR、DSC、TGA を用いて分析しました。



図1 プラスチックバッグのラベル表記

分析方法 (FTIR)

測定には、図2に示すフーリエ変換赤外分光光度計 IRSpirit™ および、1回反射 ATR 付属品 QATR™-S (ダイヤモンドプリズム) を用いました。測定条件を表1に示します。



図2 IRSpirit™ と QATR™-S

表1 FTIRの測定条件

装置	: IRSpirit、QATR-S (Diamond)
分解	: 4 cm ⁻¹
積算回数	: 16
アボライズ関数	: Happ-Genzel
検出器	: DLATGS

■ FTIR の結果と考察

図 3 に各プラスチックバッグの赤外スペクトルを示します。O-BD1、O-BD2 および BD-1 の赤外スペクトルは、PE の赤外スペクトルと非常に類似していますが、PE では見られない矢印で示すピークが見られました。ライブラリ検索を行ったところ、矢印で示したピークは炭酸カルシウム (CaCO₃) とよく一致しました (図 4)。このことから、PE 以外に無機充填剤として炭酸カルシウムが含まれていると考えられます。炭酸カルシウムは生分解性を有する機能性充填剤として、酸化型分解性および生分解性プラスチックに使用されていることが知られています。

一方、O-BD3 の赤外スペクトルは PE の赤外スペクトルに類似していますが、無機充填剤のピークは見られませんでした (図 3)。

また、BD-2 はライブラリ検索より、主にデンプンであることがわかりました (図 5)。

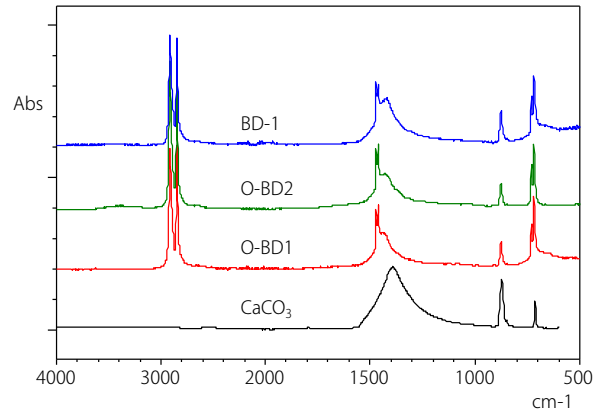


図 4 O-BD1、O-BD2、BD-1 および CaCO₃ の赤外スペクトル

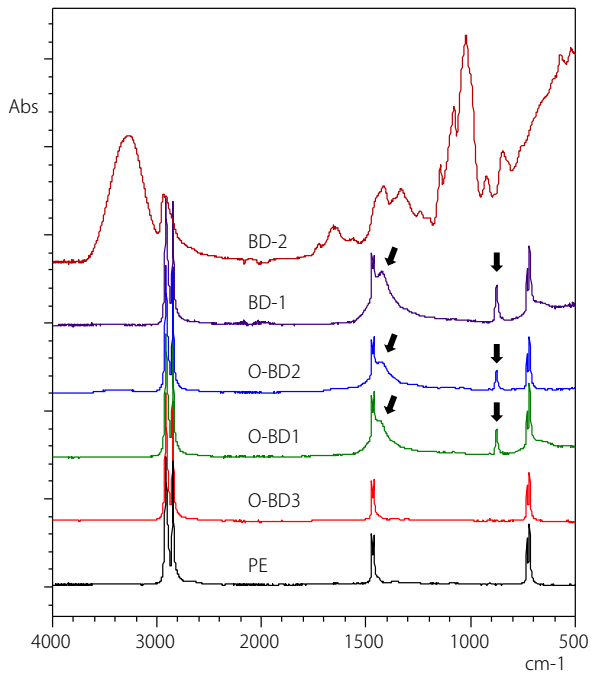


図 3 各プラスチックバッグの赤外スペクトル

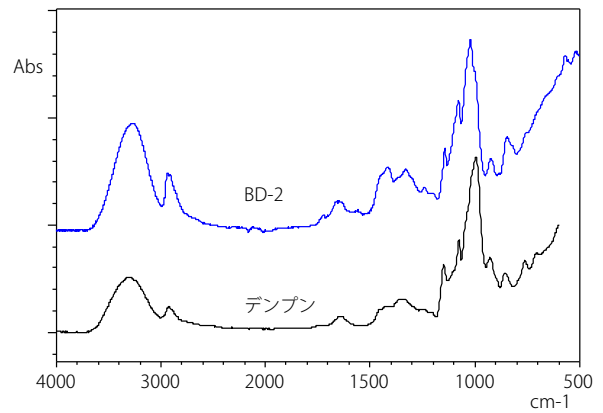


図 5 BD-2 とデンプンの赤外スペクトル

■ 分析方法 (DSC、TGA)

DSC

ISO 11357-3⁴⁾ に従って、融解温度 (Tm) と結晶化度 (%) を求めました。試料を細かく切断し、アルミニウム製カップ内にサンプリングし、示差走査熱量計 DSC-60 Plus (図 6 右) を用いて、窒素ガス雰囲気 (100 mL/min) 中で分析しました。リファレンスは空のアルミニウム製カップを使用しました。

分析は、以下 3 つのステップを連続的に実施しました。なお、各々の試料は少なくとも 2 回分析を行いました。

- ① 20 °C/min で 180 °C まで加熱後、5 分間保持し熱履歴を除去
- ② 液体窒素を使用して -20 °C/min で 30 °C まで冷却後、5 分間保持
- ③ 20 °C/min で 180 °C まで再加熱

TGA

ASTM E1131⁵⁾ に従って、組成分析を行いました。約 20 mg の試料をアルミナマクロカップ (高さ 5 mm) に入れ、TG/DTA 同時測定装置 DTG-60 (図 6 左) を用いて分析しました。リファレンスは空のアルミナマクロカップを使用しました。測定条件を表 2 に示します。



図 6 DTG-60 (左) と DSC-60 Plus シリーズ (右)

表 2 DTG-60 の分析条件

成分	加熱速度 (°C/min)	温度範囲 (°C)	保持時間 (分)	ガス雰囲気 (100 mL/min)
高揮発性 (HV)	10	室温~150	0	窒素
中揮発性 (MV)	10	150-600	0	窒素
可燃性 (C)	10	600-750	1	空気
灰分 (A)	10	750-800	0	空気

■ DSC、TGA の結果と考察

DSC

DSC-60 Plus による各プラスチックバッグの DSC 曲線を図 7 に、データを表 3 に示します。

O-BD1~3 と BD-1 の融解温度 (Tm) は約 130 °C~134 °C で、PE とほぼ同等でした。BD-2 を除く全てのプラスチックバッグは、PE を含んでいる可能性があり、図 3 の赤外スペクトルの測定結果と一致しました。

BD-2 は主成分がデンプンであるため (図 5)、PE のような融解は確認できませんでした。

表 3 DSC による溶解結果と%結晶化度^A

試料	Tm (°C) ^B	Hm (J/g) ^C	結晶化度 (%) ^D
PE	132.0	175.68	60.0 ^E
O-BD1	131.3	151.19	59.4 ^E
O-BD2	130.2	148.58	56.7 ^E
O-BD3	131.2	175.81	60.0 ^E
BD-1	133.4	160.05	64.5 ^E
BD-2	PE の融解と考えられる吸熱ピーク非検出		

備考

A : 計算には 2 回の測定値を使用

B : 融解温度 (ピーク点)

C : 融解エンタルピー

D : $(Hm / PE \text{ 完全結晶体の } Hm) \times 100 \%$
 $= (Hm / 293 \text{ J/g}) \times 100 \%$ ⁶⁾

E : 計算に用いる試料中の PE 量は、表 4 の「MV(%)」から算出

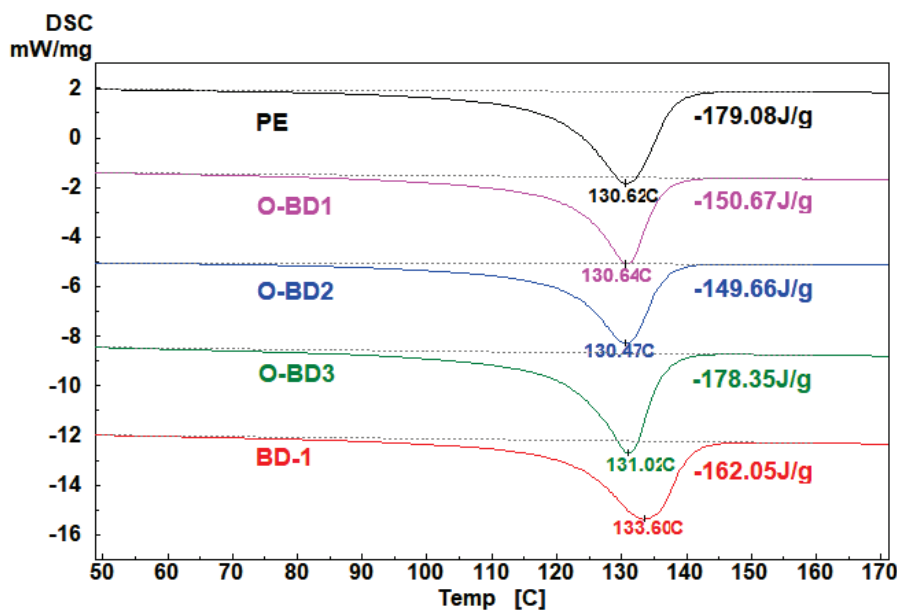


図 7 各プラスチックバッグの DSC 曲線

TGA

DTG-60による各プラスチックバッグのTGA 曲線を図8に、データを表4に示します。

ASTM E1131⁵⁾において、「HV」は水分および200℃未満の低沸点成分、「MV」は600℃までに分解可能なポリマーおよび油などの成分の比率を示します。また、「C」は酸化により減量する成分、「A」は金属、充填剤などに由来する残渣の比率に相当します。

PEは、600℃までにはほぼ分解したため、「MV」はほぼ100%でした。「C」および「A」は1%未満で、ポリマー以外の成分がほとんど含まれていないことを示しています。

O-BD1とO-BD2のTGA 曲線はほとんど一致しています。ポリマー成分を示す「MV」はそれぞれ86.9%と89.4%で、どちらもポリマー以外の成分「C」が5%程度含まれていることがわかります。さらに、それぞれ8.1%と5.6%の「A」が含まれており、これはプラスチック材料の分解に触媒として作用する金属塩添加剤、あるいは無機充填剤であると考えられます。

O-BD3のTGA 曲線を見ると、O-BD1およびO-BD2とは異なることがわかります。O-BD3はPEとほぼ同様の組成で、「A」は0.1%未満であり、金属塩添加剤や無機充填剤を含有していないと考えられます。O-BD3がPEあるいはO-BD1、O-BD2と同様に分解するかどうかについて、さらなる試験を実施する必要があります。

BD-1は、O-BD1およびO-BD2とほぼ同様のTGA 曲線および組成を有し、赤外スペクトルの測定結果(図3)とも一致しました。BDかO-BDかどちらかを判別するためには、さらに試験を行う必要があります。

BD-2のTGA 曲線は、室温から150℃まで急速な減量があり、「HV」が11.4%と全試料の中で最も高いことがわかります。これは、デンプン中の水分の蒸発によるものと考えられます⁷⁾。「MV」すなわちデンプンの含有量は74.8%でした。「C」は10.0%で、600℃で生成された炭(炭素)の酸化分解を表していると考えられます。また、無機充填剤などに由来する「A」を3.8%含んでいました。

表4 TGAによる成分分析結果^{A)}

試料	HV (%)	MV (%)	C (%)	A (%)
PE	< 0.1	98.9 - 99.1	< 0.1	0.9
O-BD 1	< 0.1	86.9	5.0	8.1
O-BD 2	0.2	89.4	4.8	5.6
O-BD 3	0.2	99.6 - 99.8	< 0.1	< 0.1
BD-1	0.2	85.7	5.8	8.3
BD-2	11.4	74.8	10.0	3.8

備考

A=計算には2回の測定値を使用

■まとめ

IRSpirit (ATR)、DSC-60 および DTG-60 を併用することで、酸化型分解性および生分解性と表記されたプラスチックバッグの特性を把握することができました。

酸化型分解性と表記されたプラスチックバッグのうち2つは、生分解性と表記されたプラスチックバッグと同様の組成を有することがわかりました。しかし、酸化型分解性と表記されたもう1つのプラスチックバッグは、従来のPE製バッグと同様の組成を有し、その生分解挙動についてさらなる試験が必要であると考えられます。

<参考文献>

- 1) Finzi - Quintão C.M., Novack K.M., Bernardes - Silva A.C. (2016) *Identification of biodegradable and oxo-biodegradable plastic bags sample composition*. Macromolecular Symposia 367: 9-17.
- 2) Adamcová D., Vaverková M., Mašiček T., Břoušková E. (2016) *Analysis of biodegradability of degradable / biodegradable plastic material in controlled composting environment*. Journal Eco Eng 17(4): 1-10.
- 3) Sreekumar P.A., Al-Harhi M.A., De S.K. (2012). *Studies on compatibility of biodegradable starch / polyvinyl alcohol blends*. Polymer Eng & Sci 52(10): 2167-2172.
- 4) ISO 11357-3: *Plastics - DSC - Determination of temperature & enthalpy of melting & crystallization*.
- 5) ASTM E1131 - *Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry*.
- 6) Wunderlich, B (2005). *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. Springer, Germany. Appendix 1.
- 7) Wahyuningtiyas, N.E., Suryanto, H., Rudiyanto, E. et al (2017). *Thermogravimetric & kinetic analysis of cassava starch*. Journal Mech Eng Sci & Tech 1(2): 69-77.

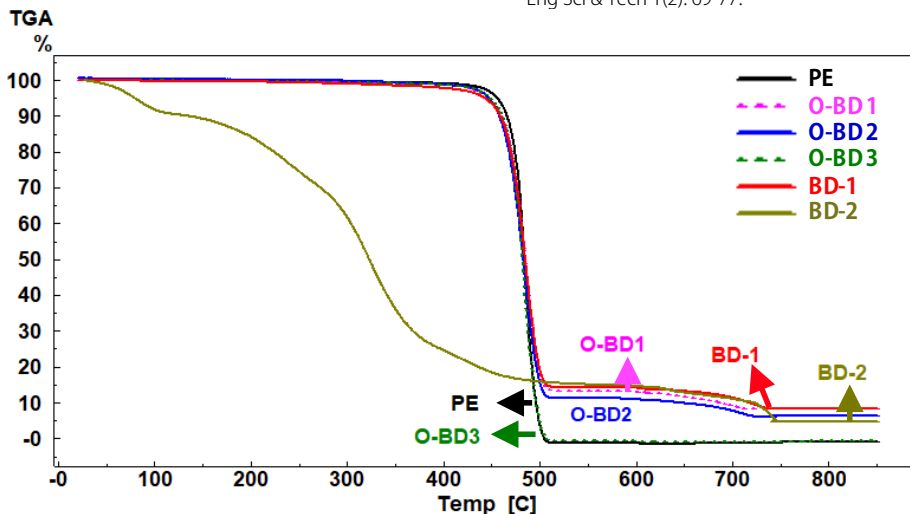


図8 各プラスチックバッグのTGA 曲線

IRSpirit および QATR は、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。本稿は、2020年にSHIMADZU (Asia Pacific) Pte. Ltdより発行された内容です。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2020年8月

島津コールセンター ☎0120-131691
(075)813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。