

ポリ乳酸の劣化に関する総合的解析

村上小枝子（化学技術部バイオ技術グループ）

田中聡美、加藤千尋（化学技術部環境安全グループ）

津留崎恭一、武田理香、羽田孔明（化学技術部材料化学グループ）

高橋亮（化学技術部新エネルギーグループ）

長沼康弘（機械・材料技術部解析評価グループ）

1. はじめに

近年、低炭素社会の実現に向けた取り組みとして、バイオプラスチックの積極的な利用が進められている。中でも、ポリ乳酸（PLA）は、生分解性かつバイオマス由来原料から製造可能なため、市場で普及が進んでいるバイオプラスチックの1つである。PLAの用途は、包装材料や農業用フィルム、土木資材など消耗品的な用途で用いられてきたが、近年、ブレンド、アロイ化などで強度や加工性を高めることで自動車部品や電子機器など耐久材への応用も検討されている。

耐久材としての利用にあたっては、一般的なプラスチックと同様に、光・熱・水などの環境因子による劣化を考慮する必要がある。

プラスチックの劣化に関する相談は当所においても数多く寄せられている。プラスチック劣化の原因究明につながる情報を提供するため、多岐にわたる劣化評価・診断法の中から相談内容に応じて適切な手法を選択し、劣化現象を的確かつ迅速に把握することが重要である。そこでわれわれは、状況に応じた適切な解析法選定のための指針を得ることを目的とし、樹脂グレーディング材を対象に、樹脂の機械的特性や加水分解性などの化学的性質の違いを考慮して、劣化の各ステージに応じた評価分析手法を選択する必要性を明らかにしてきた¹⁾。

本研究では、PLAの耐候劣化について分析評価し、劣化現象の特徴について検討したので報告する。

2. 実験

2.1 試料

PLAは、市販のPLAヘラ（アズワン(株)製）を試験・分析に供した。

2.2 促進耐候性試験

試験には、キセノンウェザーメーターX75LZ（スガ試験機(株)製）を使用した。試験条件は、JIS K 7350-2-1995に準拠し、放射照度 $60 \pm 3 \text{ W/m}^2$ （波長 300~400nm）、ブラックパネル温度 63°C 、1 サイクル 60 分間の照射時間中に 12 分間の水噴射を行った。暴露時間は、100、200、400、600、800 時間とした。

2.3 促進耐候性試験を行った試料の評価

表面を削って採取した試料について、示差走査熱量計 DSC3100（ブルカー・ジャパン(株)製）を用いて熱特性を、ゲル浸透クロマトグラフ HLC 8220GPC（東ソー(株)製）を用いて、分子量及び分子量分布の変化を評価した。化学構造については、フーリエ変換赤外分光光度計 FTIR-4100（日本分光(株)製）により表面数 μm の情報が得られる ATR 法を用いて赤外吸収スペクトルを測定することで評価した。力学特性については、材料試験機 5565 型（インストロンリミテッド製）により引張試験を行った。

3. 結果と考察

図1に耐候性試験前後の試料の様子を示す。試験後に試料の白濁が観察された。

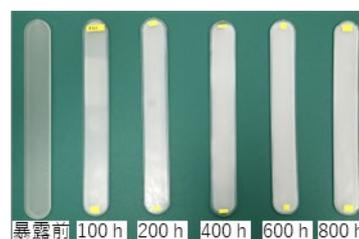


図1. 耐候試験前後の外観観察結果

図2に分子量分布、図3に数平均分子量（Mn）、重量平均分子量（Mw）、ならびにz平均分子量（Mz）の変化を示す。暴露に伴い、分子量の低下が観測され、PLAが分解していることが確認できた。また、Mw、Mzは、緩やかに低下していくが、Mnについては、100時間から200時間にかけての低下の割合が大きく、その後は緩やかに低下することがわかった。MnにはMw、Mzに比べて、低分子量成分の増減の影響がより大きく現れる。これより、暴露初期において、低分子量領域の成分への分解がより進行したと考えられる。

図4にDSCの結果の一例として暴露時間800時間のサンプルのDSC曲線を示す。PLAでは昇温により、ガラス転移によるベースラインシフト、続いて冷結晶化による発熱ピーク、融解による吸熱ピークが観測される。また、降温時には、結晶化による発熱ピークがみられる。このうち、冷結晶化のピーク温度に着目し、暴露時間による変化を

調べた。結果を図5に示す。冷結晶化のピーク温度は暴露200時間にかけて低下の度合いが大きく、その後、緩やかに低下した。一般的に、分子量が低いと分子拡散が早いいため、結晶化速度が増加する²⁾。冷結晶化ピーク温度の低下は、暴露により分子量が低下し、結晶化速度が増加し、より低温で結晶化が進行したこと起因すると考えられる。ピーク温度の低下が大きい暴露初期では、分子量測定においても、低分子量領域への分子量分布のシフトが観測されており、DSCと分子量測定が相関する結果となった。

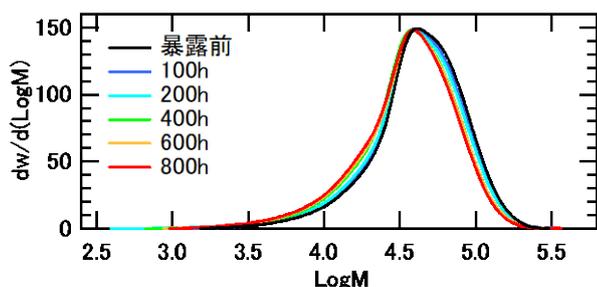


図2. 暴露に伴う分子量分布の変化

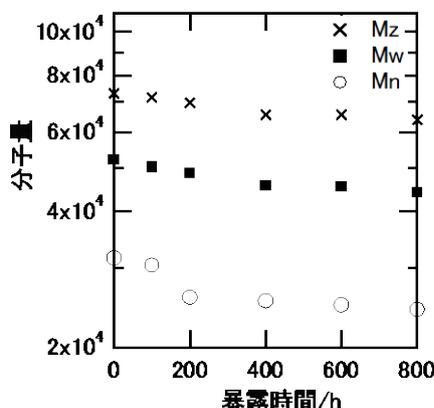


図3. 暴露に伴う平均分子量の変化

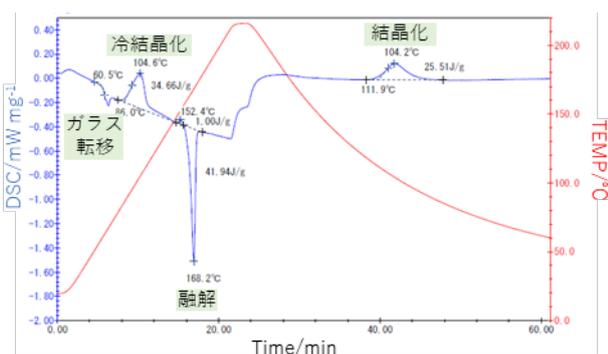


図4. 800時間暴露後の試料のDSC曲線

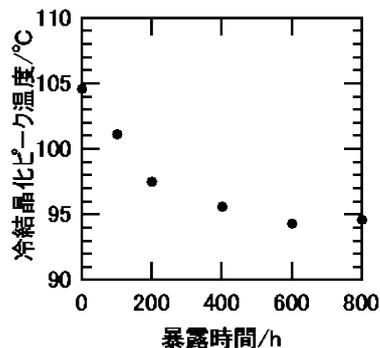


図5. 暴露にともなう冷結晶化ピーク温度の変化

図6に暴露前と暴露800時間後の赤外吸収スペクトルを示す。測定波数領域でスペクトルに顕著な変化は見られなかった。これはPLAの劣化が主に主鎖の切断によるもので、単位構造に変化がないためと考えられる。

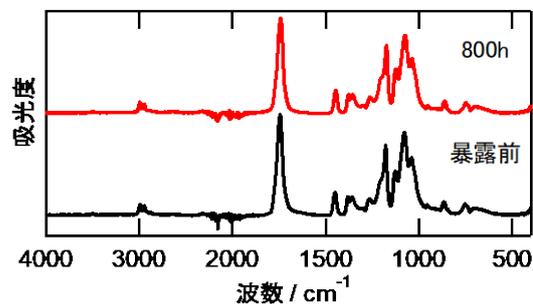


図6. 800時間暴露後の赤外吸収スペクトルの変化

次に、上述の劣化現象が材料の機械特性にどう影響するか検討した。図7に引張試験による引張強度ならびに破断伸びの変化を示す。引張強度ならびに破断伸びとも低下するが、特に200時間までの低下の程度が大きいことが分かった。分子量の低下により、脆化が進み、特に低分子量成分が増える暴露初期で、機械特性の低下が認められたものと推察される。

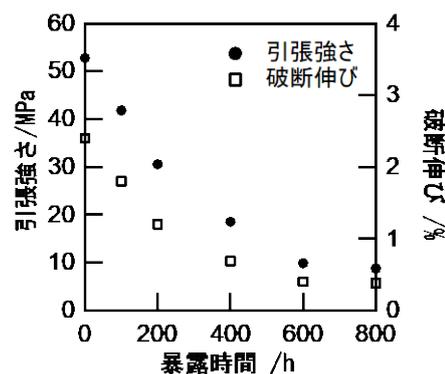


図7. 暴露に伴う引張強度ならびに破断伸びの変化

4. まとめと今後の展開

プラスチックの劣化の総合的な解析を目的として、バイオプラスチック材料であるPLAを対象として、促進耐候性試験を行い、各種分析、評価を行った。表1に今回検討した評価法により観測された劣化現象と劣化を観測できた暴露時間をまとめたものを示す。

本研究結果については、データベース化などにより、技術支援への活用を図っていききたい。

表1. 各評価法で観測されたポリ乳酸の劣化現象

評価項目	観測された事象	劣化を確認できた暴露時間
引張試験	引張強さ、破断伸びの低下	100時間
分子量測定	分子量の低下	100時間
熱分析	冷結晶化ピーク温度の低下	100時間
赤外分光測定	なし ※主鎖切断による分解が主たる可能性を示唆	-

【参考文献】

1. 村上他, KISTEC Annual Research Report, 57 (2021).
2. 山口政之, Polyfile, 48, 20 (2011).