

バイオプラスチックの劣化に関する総合的解析

村上小枝子，高橋亮（化学技術部環境安全・バイオグループ）

田中聡美（化学技術部化学評価グループ）

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）

長沼康弘（機械・材料技術部解析評価グループ）

1. はじめに

企業支援を行うなかで、当所にはプラスチックの劣化に関する相談も数多く寄せられる。劣化現象を的確かつ迅速に把握し、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ことが求められている。そこでわれわれは、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、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て、劣化測定・評価に係る検討を行っている。これまで、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⁾。

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。

そこで、本研究では、PLAの耐候劣化について分析評価し、劣化現象の特徴を明らかにし、実際の利用に際して有用な情報を得ることを目的として検討を行った。前報では耐候性試験時に紫外線照射及び水噴霧条件下での劣化について報告した²⁾。本報では水噴霧無しの場合で試験を行い、前報の結果と比較検討したので併せて報告する。

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。試験は、JIS K 7350-2-1995に準拠し、(a)水噴霧有り[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]、及び(b)水噴霧無し[放射照度 48 W/m^2 (波長 300~400nm)、ブラックパネル温度 63°C] の 2 条件で試験を行った。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、示差走査熱量測定装置 DSC3100（マックサイエンス(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、5565 型材料試験機（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。条件 a, b いずれも試験後に試料の白濁、微細な亀裂が観察された。

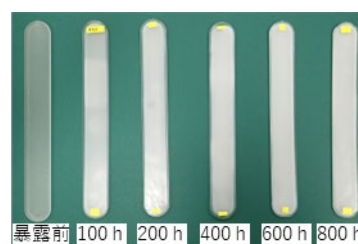


図 1. 耐候試験前後の外観観察結果（条件 a, 水噴霧有）²⁾

図 2 に分子量分布、表 1 に数平均分子量 (Mn)、重量平均分子量 (Mw)、ならびに暴露時間経過に伴う減少率を示す。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。Mn については、水噴霧有りでは 100 から 200 時間にかけての低下の度合いが大きく、その後は緩やかに低下することがわかった。一方、水噴霧無しでは、100 時間までの初期と、600 から 800 時間にかけて低下の度合いが大きかった。水噴霧無しのほうが Mn、Mw とともに 800 時間では倍以上の減少率を示しており、槽内温度上昇の影響が推察される。分子量の減少率に着目すると、両条件共に、Mn は Mw よりも減少率が大きかった。Mn には Mw に比べて、中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、中低分子量成分への分解がより進行したことが示唆される。

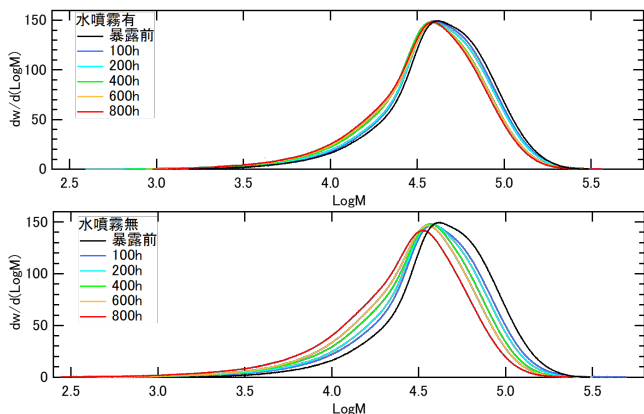


図 2. 暴露に伴う分子量分布の変化

表 1. 暴露に伴う平均分子量の変化

	試料	数平均分子量	減少率	重量平均分子量	減少率
		Mn($\times 10^4$)	(%)	Mw($\times 10^4$)	(%)
	PLA	3.2		5.2	
水噴霧有	PLA-w (100 h)	3.0	6.3	5.0	3.8
	PLA-w (200 h)	2.6	18.8	4.9	5.8
	PLA-w (400 h)	2.5	21.9	4.6	11.5
	PLA-w (600 h)	2.5	21.9	4.5	13.5
	PLA-w (800 h)	2.4	25.0	4.4	15.4
水噴霧無	PLA-d (100 h)	2.4	25.0	4.6	11.5
	PLA-d (200 h)	2.3	28.1	4.3	17.3
	PLA-d (400 h)	2.1	34.4	4.0	23.1
	PLA-d (600 h)	2.0	37.5	3.8	26.9
	PLA-d (800 h)	1.5	53.1	3.4	34.6

図 3 に DSC の結果の一例として水噴霧有りの暴露時間 800 時間の試料の DSC 曲線 (1stRUN) 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。水噴霧有りと無し、両条件での結果を図 4 に示す。水噴霧有りでは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。水噴霧無しではより顕著なピーク温度の低下が認められた。一般的に、分子量が低いと分子拡散が早いため、結晶化速度が増加する³⁾。冷結晶化ピーク温度の低下は、暴露による分子量の低下で結晶化速度が増加し、より低温で結晶化が進行したことに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分子量の低下が観測された。分子量の減少率は水噴霧無しのほうが大きく、DSC と分子量測定が相関する結果となった。

また、冷結晶化の吸熱ピーク温度の低下に加えて、2ndRUN の融解熱の増加も観測された。結果を図 5 に示す。前者と同様に、結晶化速度が増加したことで、同じ温度条件で結晶化可能な分子が増加したためと考えられ、暴露による高分子鎖の分解の進行、低分子化による分子拡散速度の増大が示唆された。

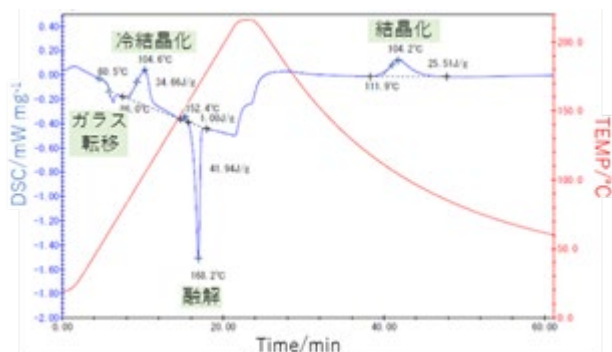


図 3. 800 時間暴露後の試料の DSC 曲線 (条件 a, 水噴霧有)²⁾

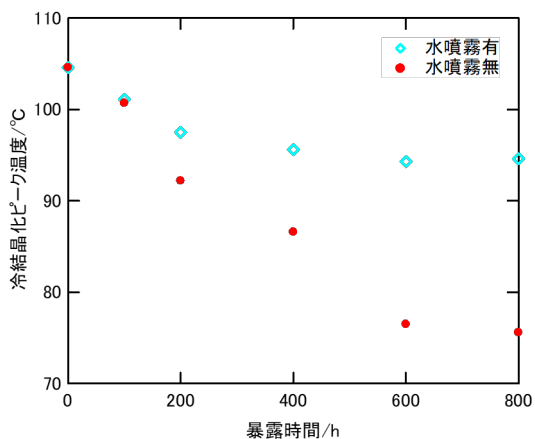


図 4. 暴露に伴う冷結晶化ピーク温度の変化

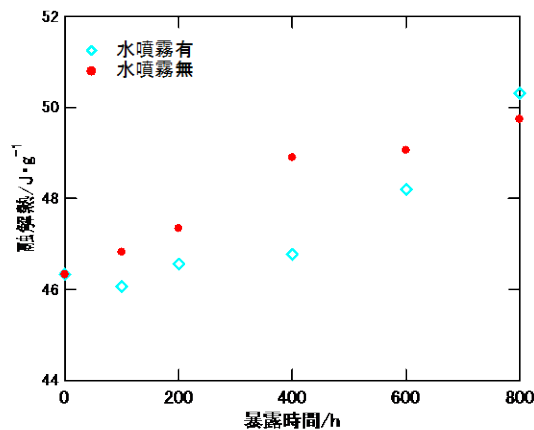


図 5. 暴露に伴う 2ndRUN の融解熱の変化

図 6 に水噴霧無しの場合の暴露に伴う赤外吸収スペクトルの変化を示す。400 時間以降に非晶相由来のピーク (955 cm^{-1}) 強度の減少と結晶相由来のピーク (923 cm^{-1}) が出現しており、暴露の影響による結晶化が示唆された。一方、水噴霧有りの場合は上記の変化は認められなかった。また、いずれもその他の測定波数領域ではスペクトルに顕著な変化は見られなかった。これは、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かったためと考えられる。

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。いずれも、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。

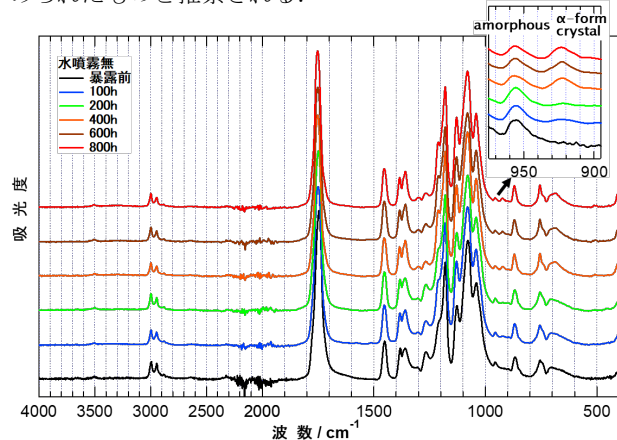
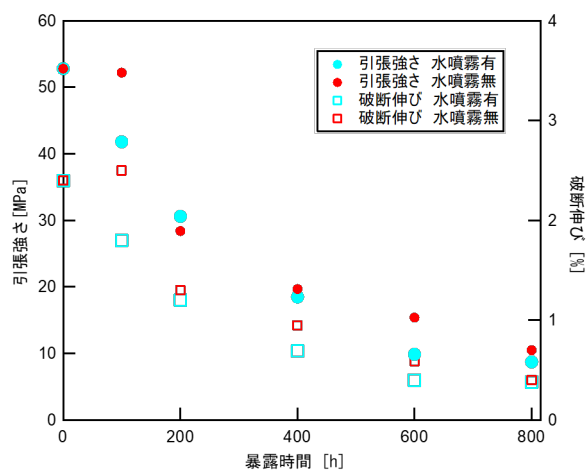


図 6. 暴露に伴う赤外吸収スペクトルの変化(条件 b, 水噴霧無)



※試験条件 試験速度: 5 mm/min、つかみ具間距離: 10 mm

図 7. 暴露に伴う引張強度ならびに破断伸びの変化

表 2. 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	
		水噴霧有	水噴霧無
引張試験	引張強さ、破断伸びの低下	100 時間	100 時間
分子量測定 (GPC)	分子量の低下	200 時間 (M_n)	100 時間 (M_n)
		400 時間 (M_w)	100 時間 (M_w)
熱分析 (DSC)	冷結晶化ピーク温度の低下 (1stRUN)	100 時間	100 時間
	融解熱の増大 (2ndRUN)		
ラマン分光測定	結晶性ピークの出現	400 時間	400 時間
赤外分光測定	-	-	400 時間

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 2 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。水噴霧有りと無し、いずれの場合においても、劣化指標として、分子量と熱分析が候補として有望と考えられる。

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たい。

【参考文献】

1. 村上他, *KISTEC Annual Research Report*, 57 (2021).
2. 村上他, *KISTEC Annual Research Report*, 29 (2023).
3. 山口政之, *Polyfile*, 48, 20 (2011).