

研究論文

ポリ乳酸繊維製品の劣化の評価

棚橋伸仁*1、後藤拓海*1、市毛将司*1、山内宏城*2

Estimation of Degradation in Polylactic Acid Fiber Products

Nobuhito TANAHASHI*1, Takumi GOTO*1, Masashi ICHIGE*1
and Hiroki YAMAUCHI*2

Owari Textile Research Center *1*2

ポリ乳酸繊維及び他の材料との複合繊維製品に対し、恒温恒湿試験などの劣化試験を行い、示差走査熱量測定などにより劣化の促進について評価した。ポリ乳酸繊維製品は恒温恒湿試験で劣化が促進し、ポリ乳酸とレーヨンの複合繊維製品はレーヨン部分のみ土壌埋設試験で劣化が促進した。ポリ乳酸とポリブチレンサクシネート及びレーヨンの複合繊維製品は、ポリブチレンサクシネートを含まない他の繊維製品と比べ、恒温恒湿試験で劣化が進行しない結果となった。

1. はじめに

サステナブル素材の繊維の一種であるポリ乳酸繊維は、生分解性を有し、カーボンニュートラルを実現できる材料として注目されている。用途としては、現状は衣類やタオルなどがあり、さらに広い分野での活用が期待されている¹⁾。

水耕栽培用の培地や土のう袋などの農業用資材は、現状はポリウレタンやポリエチレン、ポリプロピレンなど、石油由来の樹脂で製造されたものが多いが、それらは自然界に放出された場合、マイクロプラスチック問題にもつながる可能性がある。一方で、ポリ乳酸繊維は生分解性を有するためその懸念が少なく、農業用資材へ活用が促進されれば、環境負荷低減への貢献が期待される。

しかし、繊維状態でのポリ乳酸の分解性を評価した事例は少なく、県内繊維関連企業などから、製品化した際の製品の性能を把握するために、その評価が求められている。このため、本研究では、ポリ乳酸繊維及び他の材料との複合繊維製品に対して、各種劣化試験を行い、劣化の促進について評価を行った。

2. 実験方法

2.1 研究試料の準備

本研究の研究対象の材料として、ポリ乳酸(PLA)、レーヨン及びポリブチレンサクシネート(PBS)を選定した。PLA 繊維は製造企業が異なる 2 種類を用意した。PLA 繊維のみで 1 種類、PLA とレーヨンの複合繊維で 2 種類、PLA と PBS 及びレーヨンの複合繊維で 2 種類、合計 5 種類の繊維の成形体を準備した。この成形体を試料

として A~E と表記し、外観を図 1、試料に使用した材料と、PLA 繊維の製造企業を表 1 に示す。なお、図 1 においては、縦方向が繊維方向である。

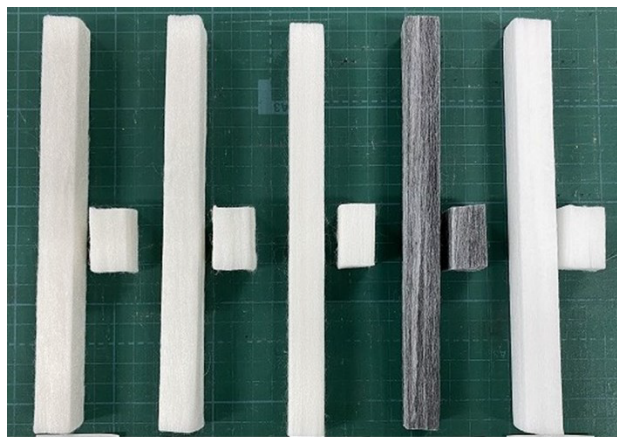


図 1 繊維の成形体(試料)の外観

表 1 試料に使用した材料と PLA 繊維の製造企業

試料	使用した材料	PLA 繊維製造企業
A	PLA+レーヨン	X 社
B	PLA+レーヨン	Y 社
C	PLA+PBS+レーヨン	X 社
D	PLA+PBS+レーヨン	Y 社
E	PLA	X 社

*1 尾張繊維技術センター 機能加工室 *2 尾張繊維技術センター 素材開発室 (現産業科学技術課)

2.2 劣化試験と試料の評価方法

2.2.1 恒温恒湿試験

試料を 65°C、80%RH に設定した恒温恒湿器に入れ、7、14、21、28 日経過ごとに試料を取り出し、物性評価及び化学評価を行った。

2.2.2 土壌埋設試験

樹脂製容器に培養土を入れ、試料を培養土に埋設した。設置場所は、遮蔽物がなく太陽光が当たり、屋根がなく雨が当たる場所とした。90、180、270 日経過ごとに試料を取り出し、物性評価及び化学評価を行った。

2.2.3 屋外暴露試験

試料をアルミ合金板上に固定し、尾張繊維技術センター本館屋上の南向き傾斜 45°試料台に固定した。90、180、270 日経過ごとに試料を取り出し、物性評価及び化学評価を行った。

2.2.4 促進耐候性試験

スガ試験機株式会社製のサンシャインカーボンアーク灯式耐候性試験機(JIS B 7753 基準)を用いて、ブラックパネル温度 63°C、50%RH、試験時間を 150、300、600、1000 時間として試験を行った。散水条件は、E は 60 分中 12 分の散水、A~D は散水無しとした。試験時間の経過ごとに試料を取り出し、物性評価及び化学評価を行った。

2.2.5 物性評価及び化学評価の測定条件

物性評価として、引張強さ測定を行った。測定条件は、測定環境:20°C、65%RH、測定方法:定速伸長形、つかみ間隔:100mm、引張速度:100mm/min とした。

化学評価として、示差走査熱量測定(DSC)と赤外分光分析を行った。示差走査熱量測定の測定条件は、測定温度:30~200°C、昇温速度:10°C/min、雰囲気:窒素ガス、流量:50mL/min とした。赤外分光分析の測定条件は、測定方法:ATR 法、測定波数範囲:400~4000cm⁻¹、分解能:4cm⁻¹、繰返し回数:16 回とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 恒温恒湿試験による劣化の結果

3.1.1 外観の変化

恒温恒湿試験経過日数 28 日の試料の外観を **図 2** に示す。各試料とも、左が初期(経過日数 0 日)、右が経過日数 28 日の試料である。PBS を含む試料(C、D)は外観の変化はほとんどなかった。それに対し、PBS を含まない試料(A、B、E)は、繊維方向に対して収縮した。

3.1.2 引張強さの変化

経過日数ごとに引張強さを測定し、その変化を調べた。結果を **図 3**、**図 4** に示す。全ての試料において経過日数が増えるごとに引張強さは低下した。PBS を含まない

試料(A、B、E)は、経過日数 7 日の時点で初期の引張強さの 30%以下となったが、PBS を含む試料(C、D)は約 50%となり、引張強さの低下割合が異なった。

また、試料 E は経過日数 14 日以降、試料が脆くなったため引張強さの測定が行えず、データが得られなかった。

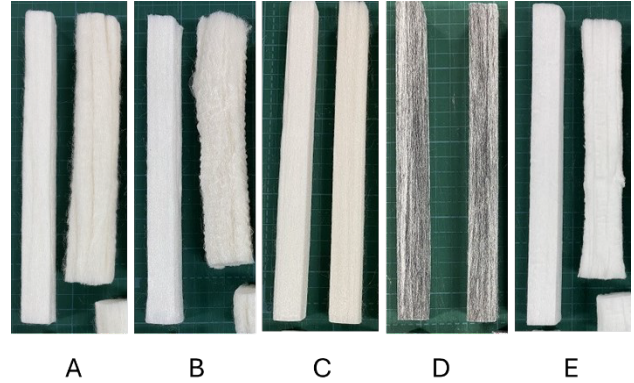


図 2 恒温恒湿試験経過日数 28 日の試料の外観

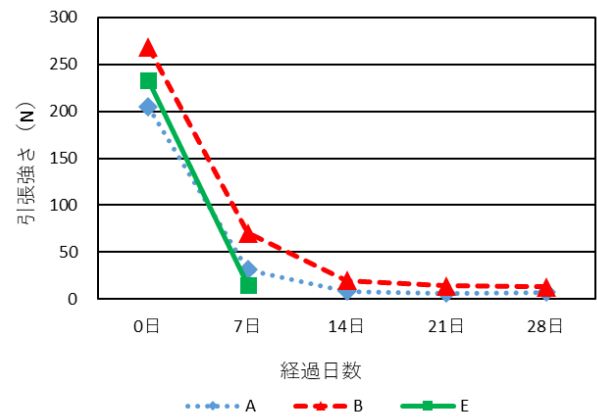


図 3 恒温恒湿試験の経過日数と引張強さの変化 (試料 A、B、E)

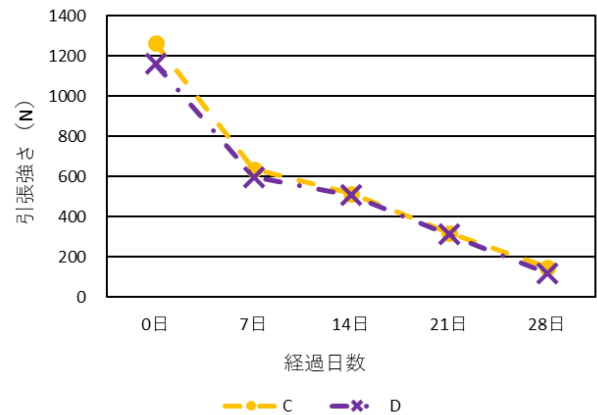


図 4 恒温恒湿試験の経過日数と引張強さの変化 (試料 C、D)

3.1.3 融点の変化

示差走査熱量測定(1st run 及び急冷して 2nd run)を行い、経過日数の違いによる試料の融点の変化を調べた。また、材料自体の熱的性質を評価するため、2nd run 測定時の融点の値を用いた。

試料 A~E の恒温恒湿試験後の PLA の融点の変化を図 5 に示す。PBS を含まない試料(A、B、E)は、28 日経過時点で初期と比較して融点が約 20°C 低下した。それに対して、PBS を含む試料(C、D)は融点が約 4°C 低下した。このことから、試料 A、B、E は加水分解により PLA の分子鎖の切断が起こり、分子量が低下することで劣化が促進し、それが融点の低下につながったと考えられる。

一方、試料 C、D に含まれる PBS の融点の変化を図 6 に示す。PBS は、どちらの試料も 28 日間の恒温恒湿試験で融点が約 3°C 低下した。これらから、試料 C、D においては、PLA 及び PBS の分子量がほとんど低下せず、劣化が促進しなかったため、融点の低下もわずかだったと考えられる。

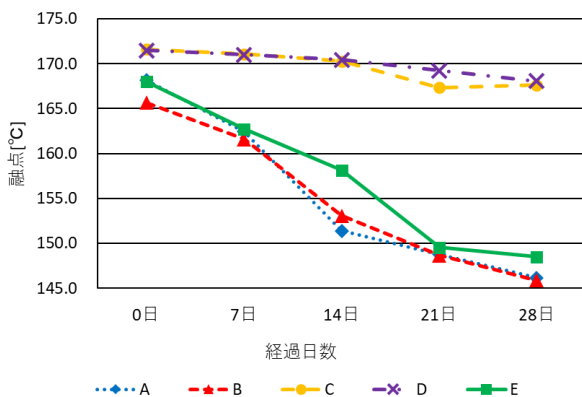


図 5 恒温恒湿試験による PLA の融点の変化

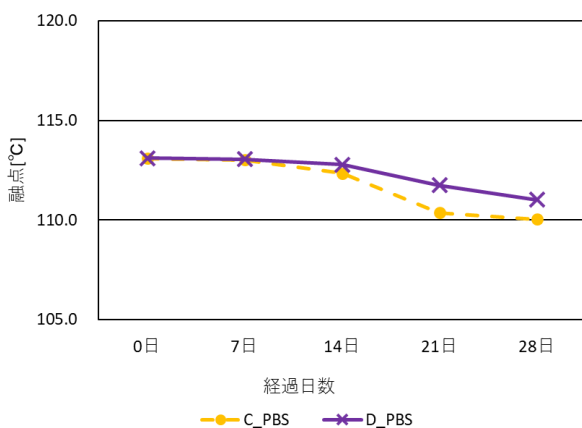


図 6 恒温恒湿試験による PBS の融点の変化

3.1.4 赤外吸収スペクトルの変化

赤外分光分析から得られた試料の赤外吸収スペクトル

は、全ての試料について、恒温恒湿試験の前後で変化は確認できなかった。このことから、PLA の繰り返し単位の化学構造に大きな変化は起こらなかったと考えられる。

3.2 土壌埋設試験による劣化の結果

3.2.1 外観の変化

土壌埋設試験経過日数 270 日の試料の外観を図 7 に示す。各試料とも、左が初期、右が 270 日経過後の試料である。レーヨンを含む試料 E は外観にほとんど変化は起きなかったが、レーヨンを含む試料 A~D は収縮した。これは、土壌埋設試験経過日数 90 日、180 日も同様の結果が得られた。

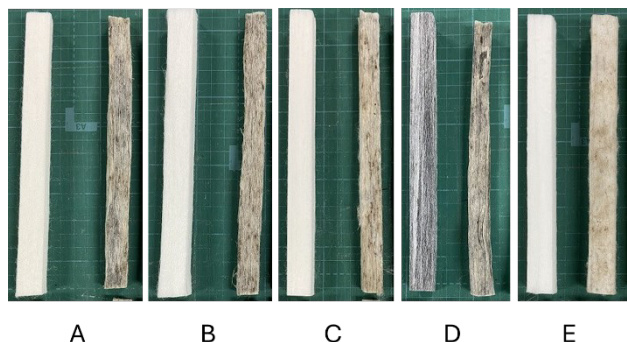


図 7 土壌埋設試験経過日数 270 日の試料の外観

3.2.2 引張強さの変化

経過日数ごとに引張強さを測定し、その変化を調べた。結果を図 8、図 9 に示す。試料 E は初期の引張強さが 233N で、経過日数 270 日は 163N まで低下し、初期と比較して約 70%の引張強さとなったが、恒温恒湿試験のような引張強さの大幅な低下は確認できなかった。

3.2.3 融点の変化及び DSC 曲線の変化

試料 A~E の PLA の融点について、経過日数 270 日の試料は、初期とほぼ変化がなかった。このことから、PLA の劣化は進行していないと考えられる。

引張強さが大幅に低下しなかった理由も、PLA の融点が低下するほど PLA の分子量の低下が進まず、劣化が進行しなかったためと考えられる。

試料 A~D は吸水率約 11%のレーヨンを含むため、示差走査熱量測定において PLA のガラス転移点が観測できなかった。しかし、土壌埋設試験経過日数 180 日の試料では、レーヨンを含む水の蒸発による吸熱ピークが確認できず、PLA のガラス転移点の観測及び解析が行えた。図 10 に、試料 A の土壌埋設試験の初期及び経過日数 180 日の DSC 曲線を示す。この結果は試料 B~D においても、同様の結果が得られた。このことから、土壌埋設試験によりレーヨンが分解して消失したと考えられる。

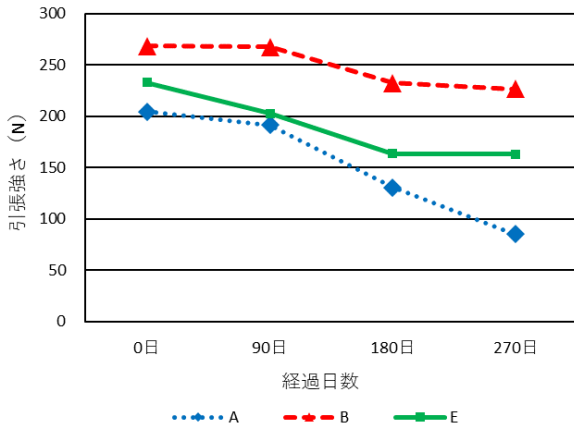


図8 土壌埋設試験の経過日数と引張強さの変化 (試料 A、B、E)

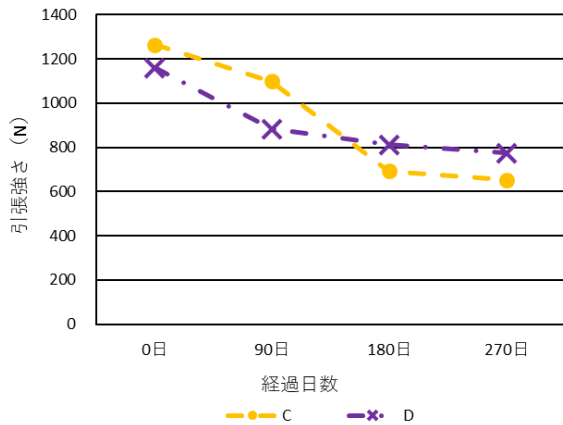


図9 土壌埋設試験の経過日数と引張強さの変化 (試料 C、D)

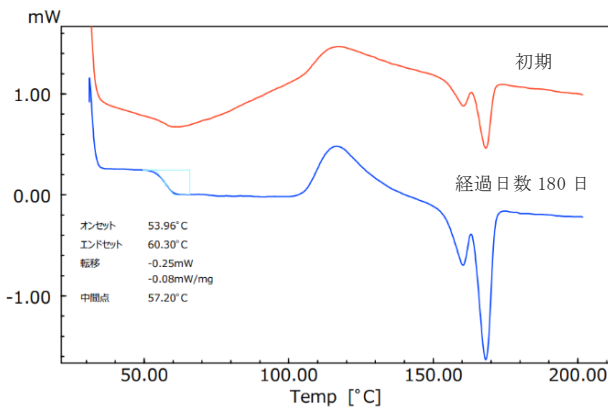


図10 試料 A の土壌埋設試験の初期及び経過日数 180 日の DSC 曲線

3.2.4 赤外吸収スペクトルの変化

赤外分光分析から得られた試料の赤外吸収スペクトルについて、PLA のみの試料 E は変化がなかった。

試料 A、B の初期は PLA とレーヨンの 2 成分の赤外吸収スペクトル、試料 C、D の初期は PLA と PBS 及びレーヨンの 3 成分の赤外吸収スペクトルが確認できた。土壌埋設試験経過日数 90 日、180 日、270 日の試料 A~D から、レーヨンに関するピークのみ消失した。このことから、土壌埋設試験では、PLA、PBS の繰り返し単位の化学構造に大きな変化は起こらなかったが、レーヨンは分解が促進し、消失したと考えられる。

3.3 屋外暴露試験及び促進耐候性試験による劣化の結果

試験後の試料の引張強さの測定、示差走査熱量測定、赤外分光分析を行ったところ、全ての試料において、引張強さ、PLA の融点、赤外吸収スペクトルに大きな変化はなかった。このことから、本研究の試料に用いた PLA 繊維は劣化が進行しなかったと推察する。

樹脂成形体やフィルム形状の PLA は紫外線の影響で劣化することが知られている^{2,3)}。しかし、本研究に用いた PLA 繊維は劣化が進行しなかったことから、PLA 繊維の結晶化度が高かったため劣化の進行が妨げられた可能性が考えられる^{2,4)}。本研究に用いた PLA 繊維の結晶化度は、示差走査熱量測定の 1st run において、結晶化による発熱ピークが確認できなかったことから、高い結晶化度だったと考えられる。

4. 結び

本研究の結果は、以下のとおりである。

- (1) PLA 繊維製品は、恒温恒湿試験により劣化が促進することを確認した。融点の低下から、加水分解による分子鎖の切断が起こり、分子量が低下したと考えられる。
- (2) PLA と PBS 及びレーヨンの複合繊維製品の場合は、PBS を含まない他の試料と比べ、恒温恒湿試験で劣化が進行しなかった。
- (3) PLA とレーヨンの複合繊維製品の場合は、土壌埋設試験で PLA の劣化の進行は確認できなかったが、レーヨンの分解が促進し、消失したことを確認した。

文献

- 1) 近藤義和: 繊維工学, **49**(10), 484(1996)
- 2) 辻秀人: J. Jpn. Soc. Colour Mater., **81**(2), 58-59(2008)
- 3) 大澤敏, 城殿威生, 小川俊夫, 附木貴行: Journal of Materials Life Society, **13**(2), 73(2001)
- 4) 角岡正弘: 日本ゴム協会誌, **61**(11), 750(1988)