

研究論文

ポリ乳酸繊維製品の劣化による分子量の変化の評価

棚橋伸仁^{*1}、舟橋里帆^{*2}

Evaluation of Molecular Weight Changes Due to Degradation of Polylactic Acid Fiber Products

Nobuhito TANAHASHI^{*1}, and Riho FUNAHASHI^{*2}Owari Textile Research Center^{*1} Technical Support Department^{*2}

ポリ乳酸繊維製品を恒温恒湿器及び促進耐光性試験機を使用して劣化させ、ポリ乳酸の分子量が2万まで低下する条件を明らかにした。ポリ乳酸の融点の測定結果から、分子量と融点の関係性についてR言語を用いた線形回帰分析により統計解析を行い、融点から分子量を推測できる回帰モデルを構築した。また、劣化が進行することで、ポリ乳酸の分子量分布がどのように変化するかを、微分分子量分布曲線や多分散度から解析した。

1. はじめに

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^{1),2)}。農業用資材は土壤等で汚染されやすい環境で使用され、回収が難しいことから、リサイクルの難易度が高く、現状は焼却処分が主流である。また、回収されず自然界に放出された場合は、マイクロプラスチック問題につながる可能性が指摘されている³⁾。

これらの課題を解決する手法として、農業用資材分野でも使用後の分解性が高い材料に置き換える取り組みが期待されている。バイオプラスチックは、生産能力が2022年の約181万トンから、7年後の2029年には約573万トンに増えると推測⁴⁾されており、今後需要の拡大が見込まれる材料である。本研究では、生分解性を有し、植物由来の材料であるポリ乳酸繊維に着目した。

ポリ乳酸は一般的に分子量が約2万以下になると生分解が開始すると知られている⁵⁾。しかし、分子量が2万まで低下する環境や経過時間を評価した事例は少ない。また、分子量を機器分析で求めるには、劇物有機溶剤の使用や高額機器が必要となり、環境負荷が高く、必要経費も高額となる。

そこで、本研究ではポリ乳酸繊維製品に着目し、ポリ乳酸の分子量が2万まで低下する条件を明らかにするとともに、分子量と融点の関係性について統計解析を行い、融点から分子量を推測するモデルの構築を試みた。それにより分子量の把握が容易になり、ポリ乳酸繊維製品の用途に応じた分解速度の設計がしやすくなり、使用及び

廃棄の管理によって生分解性の制御が可能になることが期待できる。

2. 実験方法

2.1 試料

本研究で評価する試料として、ポリ乳酸繊維の成形体を使用した(図1)。試料の大きさは、水耕栽培用培地を想定して17.5×17.5×30mmとした。



図1 ポリ乳酸繊維の成形体

2.2 恒温恒湿試験

ヤマト科学(株)製恒温恒湿器IG400を使用して、温度65°C、相対湿度80%の条件で劣化試験を行い、所定の試験時間で試料を取り出した。試験時間は最大28日とした。

2.3 促進耐光性試験

JIS B 7751を基準としたスガ試験機(株)製の紫外線カーボンアーチ灯式耐光性試験機U48AUを使用して、ブラックパネル温度63°C、相対湿度50%の条件で試験を行い、所定の試験時間で試料を取り出した。試験時間は

*1 尾張繊維技術センター 機能加工室 *2 技術支援部 計測分析室

最大 400 時間とした。

2.4 分子量の測定

サイズ排除クロマトグラフィーを原理とした分析手法を用いて、試料の分子量分布から重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)を測定した。測定条件を表 1 に示す。

表 1 分子量の測定条件

システム	(株)島津製作所製 Prominence-i GPC
移動相	クロロホルム
流量	1.0mL/min
試料濃度	0.2wt%
注入量	50μL
カラムオーブン温度	50°C
使用カラム	Agilent Technologies 社製 InfinityLab PolyPore(内径 7.5mm、長さ 300mm) 2 本直列
検出器	(株)島津製作所製示差屈折率検出器 RID-10A
検出器セル温度	40°C
標準試料 (較正曲線作成用)	Merck 社製ポリスチレン標準試料 (M_w [Da]554,000 – 564)

2.5 融点の測定

(株)島津製作所製示差走査熱量計 DSC-60Plus を用いて融点を測定した。測定条件は、測定温度範囲:30~200°C、昇温速度:10°C/min、雰囲気:窒素ガス、流量:50mL/min とした。融点の解析は、JIS K 7121 プラスチックの転移温度測定法に従い、融解ピーク温度(T_{pm})を対象とした。1st run の後、示差走査熱量計から試料を取り出して急冷した後に 2nd run を測定し、2nd run の T_{pm} を試料の融点とした。

2.6 分子量と融点の関係性の評価

R 言語を用いた線形回帰分析を行い、 M_w と融点の関係性を評価した。

2.7 分子量分布の変化の解析

微分分子量分布曲線⁶⁾を作成して分子量の分布を可視化した。微分分子量分布曲線はサイズ排除クロマトグラフ分析の測定値から作成した。まず、濃度分率を順次積算し、横軸を分子量(M)の対数値、縦軸を濃度分率の積算値とした積分分子量分布曲線を作成した。次に、各分子量における積分分子量分布曲線の微分値を求め、横軸を M の対数値、縦軸を微分値とし、得られた曲線を微分分子量分布曲線とした。つまり、微分分子量分布曲線

は、横軸が M の対数値、縦軸が濃度分率を M の対数値で微分した値($dW/d\log(M)$)を表す。

また、多分散度(M_w/M_n)⁶⁾から分子量の広がりを評価した。

3. 実験結果及び考察

3.1 恒温恒湿試験による評価

3.1.1 重量平均分子量の変化

劣化試験に伴う M_w の変化を図 2 に示す。初期状態のポリ乳酸の M_w は 10 万程度で、試験時間 28 日経過後の M_w は 2300 程度となった。生分解が開始する分子量 2 万を下回るのは、本試験の条件では試験時間が 10 日と 11 日の間であることが分かった。

3.1.2 融点の変化

劣化試験に伴う融点の変化を図 3 に示す。初期状態のポリ乳酸の融点は 170°C で、試験時間 28 日経過後は 150°C となり、融点は 20°C 低下した。

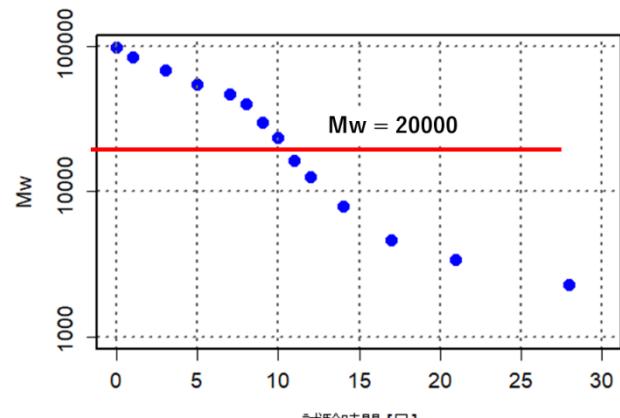


図 2 M_w の変化

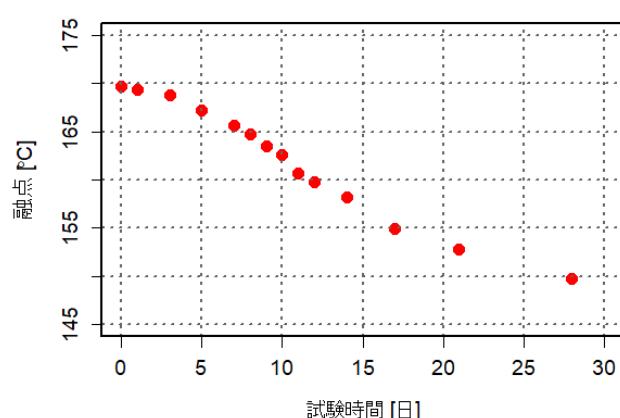


図 3 融点の変化

3.1.3 分子量と融点の関係性の解析

M_w と融点の関係を図 4 に示す。図 2 と図 3 が近い形状の分布だと考えられるため、 M_w の対数値と融点に線形の相関があると推測した。そのため、R 言語を用いた線形回帰分析を行った。なお、説明変数を融点、目的変

数を M_w の対数値とした。説明変数は 1 つのため、1m 関数を使用して単回帰分析を行った。その結果、推定された回帰式として対数関数を回帰モデルとして得た。回帰モデルと図 4 の散布図を重ね合わせたグラフを図 5 に示す。決定係数(R^2)は 0.992 となり、融点から M_w を推定できる回帰モデルを構築できた。

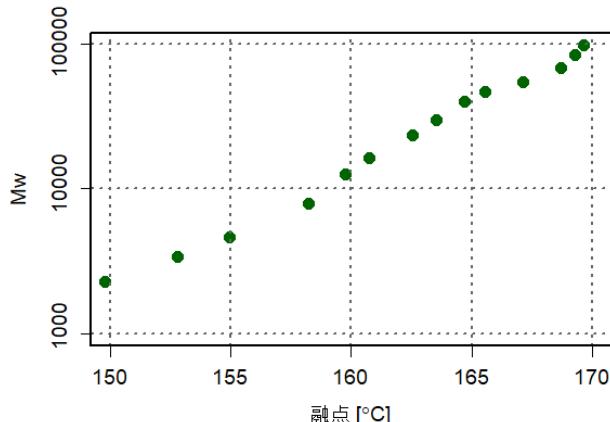
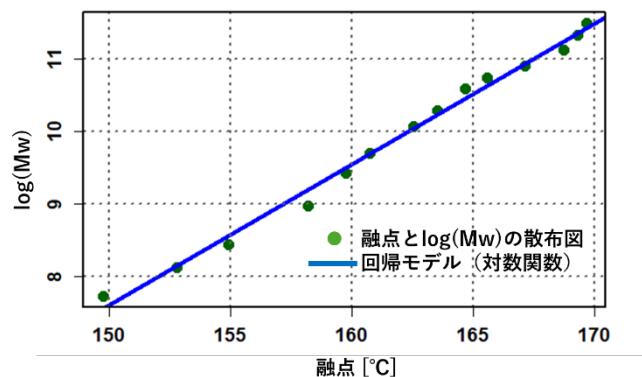
図 4 融点と M_w の散布図

図 5 構築した回帰モデルと図 4 の散布図

3.1.4 分子量分布の変化

サイズ排除クロマトグラフ分析により得られた測定値(試験時間 0、7、14、21、28 日)から、微分分子量分布曲線を作成した。その結果を図 6 に示す。但し、縦軸は規格化しており、各曲線の最大値を 1 に調整した。

試験時間により曲線の裾の横幅が異なることが図 6 から読み取れる。この横幅が分子量分布の広がりを意味する。初期状態の試験時間 0 日に比べて、試験時間 7 日では低分子側の分子量低下が進むことで分布が広がり、試験時間 14 日では高分子側の分子量低下が進み、分布全体が低分子側へシフトした。試験時間 21 日以降は、低分子側へシフトした後、分布が狭くなることが分かった。これは、ポリ乳酸の加水分解が起こるエステル結合部分が、分子量の低下に伴い少なくなり、加水分解の速度が遅くなつたためと考えられる。

さらに、別の指標からも分子量分布の変化を解析した。

M_w を M_n で割った値である多分散度(M_w/M_n)は、分子量分布の広がりを表す尺度として用いられる。多分散度が大きいほど分子量分布が広く、小さいほど分子量分布が狭いことを意味する。試験時間による多分散度の変化を図 7 に示す。図 7 からも、分子量分布は劣化が進むことで広がり、その後は再び収束する結果となった。

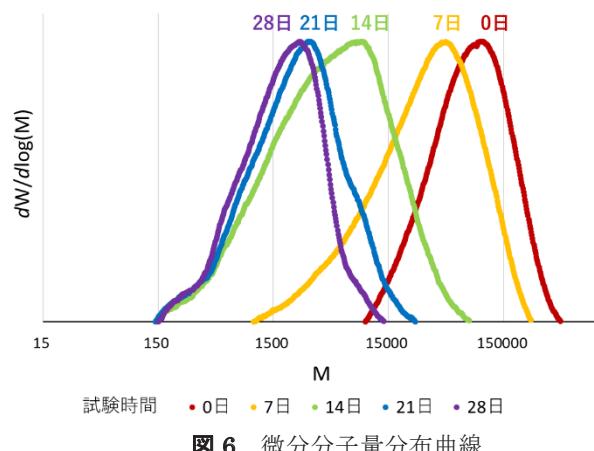


図 6 微分分子量分布曲線

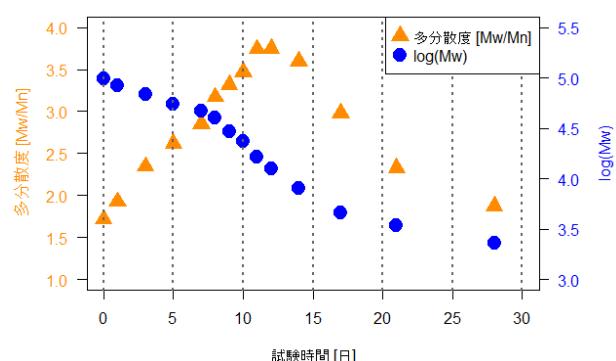


図 7 多分散度の変化

3.2 促進耐光性試験による評価

3.2.1 重量平均分子量の変化

劣化試験に伴う M_w の変化を図 8 に示す。JIS B 7751 を基準とした紫外線カーボンアーク灯式耐光性試験機は、紫外線が主となる波長域(300~400nm)において、日本の太陽光年間放射露光量に相当する試験時間は約 232 時間となる。したがって、試験時間 400 時間は約 1.7 年に相当する。促進耐光性試験の試験時間 400 時間で、 M_w は 10 万から 8 万まで低下した。ポリ乳酸の紫外線の主な吸収波長域は 250~300nm⁷⁾であり、紫外線カーボンアーク灯式耐光性試験機が照射する主な紫外線の波長は 386nm である。そのため、劣化試験で照射した紫外線はポリ乳酸の劣化の促進に大きな影響を与えたかったと考えられる。

3.2.2 融点の変化

劣化試験に伴う融点の大きな変化は確認できなかった。

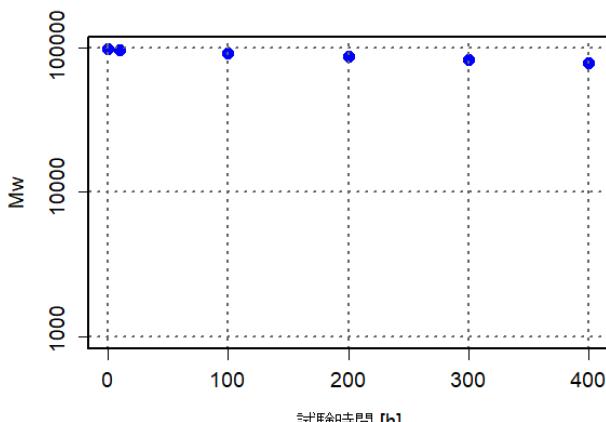


図 8 Mw の変化

3.3 融点の変化に有意差が確認できる分子量の変化割合

本研究で得た回帰モデルを用いて融点から分子量を推定するにあたり、説明変数である融点に何度以上の差があれば、分子量を推定するための有意差があると判断できるかを評価した。

同一の試料に対し、融点を 10 回測定し、 $n=10$ における 95% 信頼区間⁸⁾を計算したところ、信頼区間の広さは最大で $\pm 0.76^{\circ}\text{C}$ となった。したがって、本研究においては、2 つの試料間において融点の測定値が 1.5°C 以上の差が確認できれば有意差があると判断し、 1.5°C 未満であれば有意差はないとした。

恒温恒湿試験では、試験時間 3 日で Mw は 30% 減少したが、融点に有意差は確認できなかった。しかし、試験時間 5 日では Mw は 40% 減少し、融点の差が 1.5°C 以上確認できたため、有意差があると判断した。これらの具体的な数値を表 2 に示す。

一方、促進耐光性試験では、試験時間 400 時間で Mw は 20% 減少したが、融点に有意差は確認できなかった。

これらのことから、本研究で得た回帰モデルを使用する上で、融点の有意差が確認できるためには、Mw が 40% 以上減少する必要があることが分かった。

表 2 Mw と融点の変化割合

試験時間 [日]	Mw		融点	
	測定値	初期状態との 差の割合 [%]	測定値 [°C]	初期状態 との差 [°C]
0	98024	—	169.7	—
1	83077	15.2	169.3	0.4
3	67941	30.7	168.7	0.9
5	54771	44.1	167.2	2.5

4. 結び

本研究の結果は、以下のとおりである。

(1) 10 万程度の分子量のポリ乳酸繊維製品が、生分解が

開始する分子量 2 万まで低下する条件は、高温高湿環境下(温度 65°C 、相対湿度 80%)において、10 日から 11 日の間だと分かった。

- (2) Mw の対数値と融点に線形回帰分析を行った結果、推定された回帰式として対数関数を得た。この対数関数を回帰モデルとして、融点から Mw を推定できるようになった。これにより、劇物有機溶剤と高額機器を使用することなく分子量を求められるようになった。
- (3) 紫外線カーボンアーケ灯式耐光性試験機を用いた紫外線による劣化の影響は、試験時間 400 時間において、ポリ乳酸の分子量は 2 割低下したが、融点の変化は確認できなかった。
- (4) ポリ乳酸繊維製品の劣化の過程における分子量分布の変化は、劣化が進むにつれて分子量分布は広がり、その後再び収束することが分かった
- (5) 本研究で得た回帰モデルを使用する上で、融点の有意差が確認できるためには、Mw が 40% 以上減少する必要があることが分かった。

文献

- 1) 三菱 UFJ リサーチ&コンサルティング: 令和 6 年度農業及び食品産業におけるプラスチック削減に係る調査・分析委託事業・報告書-, 56(2025)
- 2) プランツラボラトリー: 令和 2 年度脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業(マイクロプラスチックによる汚染防止のための化石資源由来素材からの代替)(海洋生分解性プラスチックによる水耕栽培用ウレタン培地代替事業)委託業務成果報告書, 4(2021)
- 3) 勝見尚也: 大気環境学会誌, 58(5), A151(2023)
- 4) 三菱 UFJ リサーチ&コンサルティング: 令和 5 年度バイオプラスチック及び再生材利用の促進に向けた調査・検討委託業務報告書, 7(2024)
- 5) Stefanie Teixeira, Katarzyna Morawa Eblagon, Filipa Miranda, M. Fernando R. Pereira and José Luis Figueiredo: *Journal of Carbon Research*, 7(42), 26(2021)
- 6) 森定雄: サイズ排除クロマトグラフィー高分子の高速液体クロマトグラフィー, 49(1991), 共立出版
- 7) Xiaoxuan Ran, Yunzhuo Qu, Yijie Wang, Bowen Cui, Yushan Shen, Yuanzhe Li, *Journal of Composites Science*, 7(10), 410(2023)
- 8) Avijit Hezra: *Journal of Thoracic Disease*, 9(10), 4125(2017)