

博士学位論文

紫外線照射によるポリ乳酸の
光分解の精密解析

平成22年 9月

九州工業大学大学院生命体工学研究科

安田 信彦

抄録

本研究では、ポリ乳酸(PLLA)の光劣化について精密解析評価を行った。

背景として、近年、再生可能資源から合成される生分解性と解重合性を兼ね備えたポリマーとして、PLLA は循環型社会の構築に重要な役割を果たし得る材料として PLLA(PLLA)が考えられている。問題点として、PLLA は屋外で用いる際、太陽光により紫外線劣化を起こす事が知られており、これが PLLA の循環利用に及ぼす影響は未知であり、評価を行う必要がある。そこで、本研究では、光劣化の分解挙動を明らかにする事と、ケミカルリサイクルへの影響を評価する事を目的とした。

本研究の論文は第 1 章から第 11 章までで構成される。

第 1 章では緒言として、生分解性の PLLA についての背景を示した。

第 2 章では、PLLA の光分解に関する既往の研究をまとめ、分解メカニズムが Norrish 型である事、そして、ラセミ化の評価が行われていない事を示し、本研究で明らかにすべき点を示した。

第 3 章では本研究で行う PLLA フィルムサンプルの調製方法と UV-C を光源とした光照射試験の方法について紹介をした。

第 4 章では光分解挙動について、外観、重量、分子量、及び光学純度の変化を評価した。これらの結果から、ラセミ化する事が新たに判明した。また、初期の光分解はランダム分に進行し、分子切断末端の生成が関与している可能性が示された。

第 5 章では、初期光劣化の分解メカニズムの解析結果を示した。ここで起こるランダム分解反応の詳細を動力学的解析により明らかにし、結果では、PLLA の初期光劣化は単純ランダム分解で進行している事を示した。

第 6 章では第 4 章で明らかとなったラセミ化について、発生位置の調査を行った。

この結果、UV-C 照射サンプルでは分子末端でのラセミ化が確認された。

第 7 章では、分解反応機構を明らかにするため、分解生成物を明らかにした。結果、PLLA の光劣化から、乳酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ギ酸エチルの生成が特定された。また、Norrish 型で生成が予測されるアクリル酸の生成が確認されなかったが、Norrish 型の分解反応メカニズムを示す、ギ酸やギ酸エチルが確認された。

第 8 章は、ポリ乳の光分解反応機構の推測結果を示した。ここでは、第 7 章の結果より、Norrish 型をメインとする分解を示し、切断後に分子鎖の量末端でラセミ化が起こる機構を示した。

第 9 章では、UV-A、UV-B を光源とした場合の劣化について評価を行った。結果、UV-A では試験期間内での光劣化を確認されなかったが、UV-B では光劣化が確認され、ラセミ化の発生と、Norrish 型分解の可能性が示された。PLLA の屋外劣化は、太陽光に含まれる UV-B の作用が大きく影響している。このため、UV-B と同様の分解メカニズムを持つ UV-C の分解反応機構は屋外劣化に対しての加速試験として評価が可能であることが示された。

第 10 章では光劣化 PLLA のケミカルリサイクルへの影響を評価した。評価は、熱による PLLA のケミカルリサイクルの方法と同様に行った。この結果、光劣化によるラセミ化成分として D,D-Lactide より meso-Lactide が優先的に得られる事を示した。この事より、分離除去が容易な meso-Lactide が優先的に生成されるのであれば、光劣化 PLLA はケミカルリサイクル問題の無い範囲であると示した。

第 11 章では結言として結果をまとめた。これまでの結果から、PLLA は、光分解反応に伴い確実にラセミ化を引き起こすという新たなメカニズムが確認され、屋外劣化の加速試験として UV-C が有用である事が示された。また、光劣化でのラセミ化が PLLA の資源循環では問題の無い範囲である事が示唆された。

目次

第 1 章 緒言	1
第 2 章 ポリ乳酸の光分解に関する従来の研究.....	3
第 3 章 光照射実験.....	7
3-1 試験サンプル	7
3-2 紫外線照射試験.....	7
第 4 章 光分解挙動.....	9
4-1 目的.....	9
4-2 分析方法	9
4-2-1 重量測定.....	9
4-2-2 分子量測定(UCM 換算法)	9
4-2-3 光学純度測定(HPLC).....	11
4-3 実験結果	12
4-3-1 環境変化(温度、湿度)	12
4-3-2 外観の変化	12
4-3-3 重量変化.....	13
4-3-4 分子量変化	14
4-3-5 SEC プロファイル評価.....	19
4-3-6 ランダム分解機構の確認.....	21
4-3-7 光学純度変化.....	23
4-4 分解速度とラセミ化の関係.....	26

4-5 章まとめ	27
第 5 章 初期ランダム分解反応の機構	29
5-1 目的.....	29
5-2 ランダム分解に伴う平均分子量変化の動力学	29
5-3 実験方法	30
5-4 分析方法	31
5-5 実験結果.....	31
5-5-1 分子量変化.....	31
5-5-2 初期ランダム分解反応の評価	33
5-6 章まとめ	37
第 6 章 ラセミ化位置の特定	38
6-1 目的.....	38
6-2 基準サンプル	38
6-2-1 PDLLA の重合.....	39
6-2-2 PLA オリゴマーの重合	39
6-3 分析方法 (^{13}C -NMR 測定).....	40
6-4 Tacticity 解析	40
6-4-1 評価方法 (PDLLA の Hexad 解析)	40
6-4-2 評価方法 (Hartree-Fock 法解析)	41
6-4-3 評価方法 (PDLLA と PLA oligomer の Hexad 解析比較).....	42
6-4-4 PLLA (PDLA) の Hexad 解析 (基準ピーク)	43
6-5 Tacticity 解析用サンプル調製	44

6-5-1 PLLA の加熱処理と加水分解処理比較サンプル	44
6-5-2 サンプルの選定	46
6-6 Tacticity 比較解析結果	46
6-7 実験結果	47
6-7-1 UV-C 照射処理での ^{13}C -NMR スペクトルの時間変化	47
6-7-2 加水分解処理での ^{13}C -NMR スペクトルの時間変化	48
6-7-3 加熱処理での ^{13}C -NMR スペクトルの時間変化	49
6-8 各処理での PLLA のラセミ化部位の分布	49
6-8-1 UV-C 照射処理	50
6-8-2 加水分解処理	50
6-8-3 加熱処理	51
6-8-4 まとめ	51
6-9 章まとめ	52
第7章 分解生成物の分析	53
7-1 目的	53
7-2 分析方法	53
7-2-1 ^1H -NMR 測定	53
7-2-2 ^{13}C -NMR 測定	53
7-2-3 有機物測定(HPLC 測定)	54
7-2-4 光学純度測定(HPLC 測定)	54
7-2-4 分光光度測定	54
7-3 分析結果	54

7-3-1 $^1\text{H-NMR}$ 測定	54
7-3-2 $^{13}\text{C-NMR}$ 測定	56
7-3-3 HPLC 測定	57
7-4 アクリル基の確認	57
7-4-1 $^1\text{H-NMR}$ 測定	58
7-4-2 $^{13}\text{C-NMR}$ 測定	59
7-5 UV-C による乳酸の分解生成物	60
7-5-1 実験方法.....	60
7-5-2 $^1\text{H-NMR}$ 測定結果.....	61
7-5-3 有機物測定結果(HPLC 測定)	62
7-5-4 光学純度測定結果(HPLC 測定).....	63
7-6 乳酸の UV - 可視光吸収スペクトル	64
7-7 章まとめ	65
第 8 章 反応機構の推定.....	67
第 9 章 UV-A、UV-B 照射による PLLA の劣化確認.....	70
9-1 目的.....	70
9-2 実験方法	70
9-3 分析方法	71
9-4 実験結果	72
9-4-1 環境変化 (温度、湿度)	72
9-4-2 重量変化.....	72
9-4-3 分子量変化	73

9-4-4 SEC プロファイル変化.....	75
9-4-5 ランダム分解反応の特定.....	76
9-4-6 光学純度変化.....	79
9-5 分解機構の確認.....	80
9-6 章まとめ	81
第10章 光劣化 PLLA のケミカルリサイクルへの影響.....	83
10-1 目的.....	83
10-2 実験方法	84
10-3 分析方法	84
10-3-1 示差熱/熱重量同時測定(TG/DTA)測定.....	84
10-3-2 熱分解-ガスクロマトグラフ/質量分析計(Pyro-GC/MS)測定.....	85
10-4 実験結果	85
10-4-1 TG 測定	85
10-4-2 Py-GC/MS 測定.....	86
10-5 章まとめ	88
第11章 結言	89
研究成果 一覽.....	91
参考文献.....	96
謝辞.....	100

第1章 緒言

石油枯渇と地球温暖化により、再生可能でありかつカーボンニュートラルなバイオマス素材の応用展開が進む中で、ポリ乳酸[Poly(L-lactic acid), PLLA]は最も注目されているプラスチック素材の一つである^{1,2,3}。当初、ポリ乳酸は生体内吸収性ポリマー^{4,5,6}として医療分野でよく用いられていたが、近年では再生可能資源から合成される生分解性^{7,8}と解重合性^{9,10}を兼ね備えた資源循環型ポリマーとして循環型社会の構築に重要な役割を果たし得る材料と考えられている^{11,12}。この資源循環過程を、Fig. 1に示す。

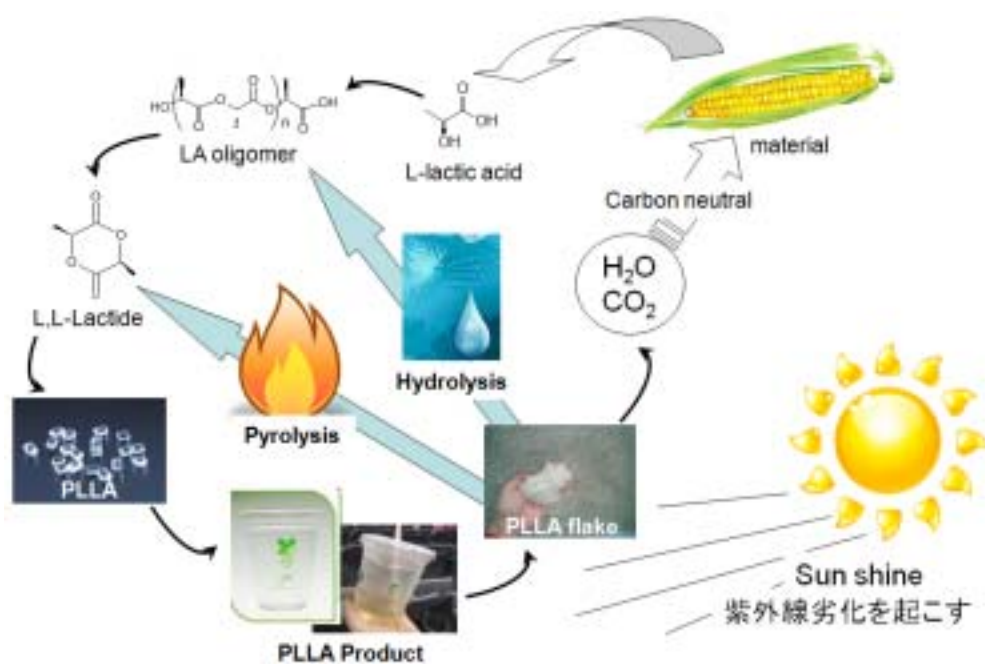


Fig. 1. ポリ乳酸の資源循環性

ポリマーの循環利用技術として、熱分解^{13,14,15}や加水分解^{16,17,18}などによるケミカルリサイクル技術の研究開発が進められている。ポリ乳酸は6員環モノマーであるラクチドの開環重合体であるため、安定な6員環モノマーに容易に戻ることができる¹⁹。このポリマーとモノマーとの間の平衡が優れた解重合性と資源循環性を発現

させる要因である。しかしこの平衡は、さまざまな不可逆的な副反応によって妨げられてしまう。²⁰ ポリ乳酸の資源循環特性を最大限に発揮させるためには、この平衡を維持し、不可逆的な副反応を抑えることが重要である²¹。

不可逆的な副反応は、様々な外部刺激によって引き起こされる。その典型的な副反応が光劣化である。ポリ乳酸が屋外で太陽光に曝された場合等に、光劣化を受ける事は既に知られている。この光劣化の機構は、熱劣化や酸化劣化、加水分解機構とは必ずしも一致せず、その反応挙動については未知の部分が多い。ポリ乳酸の精密な資源循環を行うに当たって、光劣化の及ぼす影響は未知数である。従って、これを明確にし、さらにそれを制御する方法を開発することは資源循環システムの構築において重要である。

本研究では、ポリ乳酸が紫外線（UV 光）の下でどのような劣化を起こすのかを精密な構造解析と分解反応の動力学解析により明らかとし、ケミカルリサイクルへの影響を評価したものである。

第2章 ポリ乳酸の光分解に関する従来の研究

既往の研究について代表的なものを Table 1 にまとめた。大澤ら²²は、ポリ乳酸の屋外での耐候性試験を検討した。この時、サンプルは太陽光線や降雨に曝されるように設置され、30～90日(7月～9月)の期間中にポリ乳酸の分子量の低下を確認した。屋外暴露による劣化をモデル実験で検証し、太陽光に含まれる UV-A (400～315nm)と UV-B(315～280nm)による紫外線劣化と加水分解とに分けて評価した結果、長波長の UV-A では大きな変化が見られないが、より短波長の UV-B では顕著なポリ乳酸の分子量低下が確認されている。さらに UV-B と加水分解を組み合わせた場合の劣化挙動は、屋外暴露による劣化に一致した。しかし、実際にはポリ乳酸の光吸収波長(Fig.2)は UV-C の領域 (280nm 以下) である 250 nm 付近に強い吸収を持ち、UV-A および B の領域には吸収は存在しない。しかし、Fig. 3 に示す通り、ポリ乳酸は分解と共に、長波長側に新たな吸収領域を持つ事が分かる。従って、屋外暴露の結果、分解反応は先に加水分解もしくは酸化劣化が少し進んだ後に UV-B の長波長領域に吸収が現れ、光分解が加速したと考えられる。

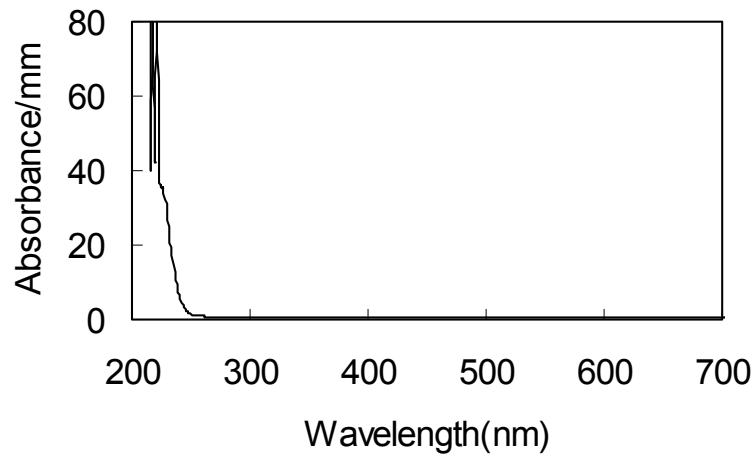


Fig. 2. PLLA フィルムの可視・UV 光吸収スペクトル

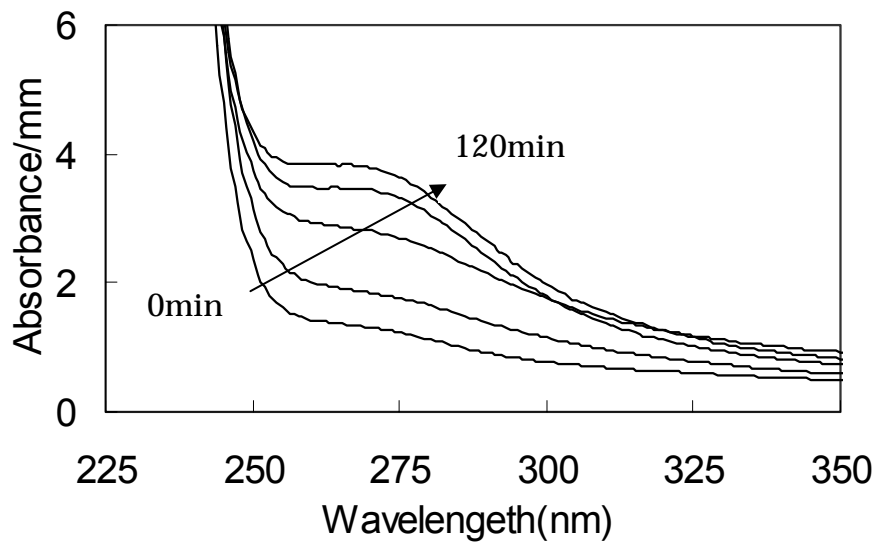


Fig. 3. UV-C による分解に伴う PLLA 吸収スペクトルの変化

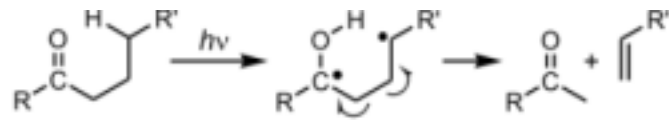
Ikada ら^{23,24,25}は、中圧水銀ランプを用いてポリ乳酸の光分解を検討し、光照射後の IR 解析の結果、微弱ではあるが、 990cm^{-1} 付近に $\text{C}=\text{C}$ 結合を示すピークの増加を確認している。この結果から、ポリ乳酸の光分解は Norrish 型の反応機構 (Scheme1) が妥当と考えた。この反応は、 β -脱離反応ともいわれ、ポリ乳酸のカ

ルボニル基が光照射を受けて活性化し^{26,27,28}、カルボニル酸素が 位の炭素上の水素をラジカル的に引き抜いて 2 個のラジカルを生成する反応である。つづいて、位と 位の C-C 結合がラジカル的に開裂し、エノールとオレフィンに代わる。この反応が Norrish 型である。Copinet ら²⁹も、ポリ乳酸に UV-B(315nm)を照射して IR 解析を行っている。6 週間の試験の結果、分解進行と共に C=O と C-O の減少が確認されていることから、光分解はエステル結合が開裂する機構で起こると推測している。また、Sakai ら^{30,31}は、ポリ乳酸に Xe-F パルスエキシマレーザーと Xe/Hg ランプで光照射試験を行い、ESR 測定によって詳細な分解挙動の解析を行っている。その結果、エステルラジカルアニオンの生成からアシルラジカルの生成(主鎖切断)が確認された。これは、Norrish 型の反応機構の可能性を示している。Norrish 型 (Scheme 2) は、ケトンまたはアルデヒドが光照射を受け、カルボニル炭素と、炭素または水素との結合がホモ開裂して 2 個のラジカルとなる反応である。

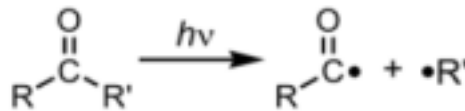
ポリ乳酸の光分解についての研究は、重量変化^{32,33}や SEC による分子量変化、IR による構造変化^{34,35}、ESR によるラジカル変化^{36,37,38}、樹脂強度の変化等³⁹のマクロ評価が主であり、光学純度や NMR による構造解析などのミクロ評価が少ない。特に、光学純度については報告例が無く、ポリ乳酸の光分解反応機構は Norrish 型で説明される事が多い⁴⁰。

Table 1 . ポリ乳酸の光分解試験の代表的な参考文献

Year	Authors	Materials	Conditions	Point	Results	Journal
1997	Eiji Ikada	PDLA	窒素および空気雰囲気	中圧水銀ランプ (250-400nm,max.365nm)	IRの1000cm ⁻¹ 付近でC=Cの増加を確認し、Norrish 型分解反応が推定された	Journal of Photopolymer Science and Technology
1999	Kai-Lai G. Ho	PDLLA	電子線=33-kGy, UV-A=20cmの距離で、各々6か月試験	電子線照射, UV-A(365nm)	電子線は30%前後の分解率、UV-Aは50%以上の分解率を示した	Journal of Environmental Polymer Degradation
2001	大澤 敏	PLLA	屋外暴露、UV-A(150W/m ²), UV-B(0.6W/m ²)	太陽光、UV-A、UV-B (300-400nm)	屋外劣化を加水分解と光分解に分けて評価した結果、日照による光分解がかなり大きな要因となる(加水分解 光分解促進)	Journal of Materials Life Society
2002	W. Sakai	PLLA, PDLLA	照射=77K(液体N ₂ 中)	Xe-Fパルスエキシマレーザー(351nm), Xe/Hgランプ(356nm)	ESR測定の結果、エステルラジカルアニオンの生成から主鎖切断ラジカルの生成を確認(Norrish 型分解反応の可能性あり)	Polymer
2004	A. Copinet	PDLLA	温度=30,45,60 湿度=30,50,100%	UV-B(315nm)	加水分解は、温度や湿度の違いの影響が大きく、UV照射の効果は触媒的に促進作用、IR測定結果では-C-O-とC=O伸縮が減少、エステルからの分解の可能性あり	Chemosphere



Scheme 1. 既報告の PLA の光分解機構(Norrish 型)



Scheme 2. Norrish 型分解反応機構

以上述べてきたように、従来の PLLA の光分解の研究では、ポリ乳酸に対して、直接励起しない UV-A や UV-B を、例えば光増感剤の存在下に照射し、分子量変化や重量変化などのマクロ構造変化が評価されるにとどまり、さらに主な分解反応機構として Norrish 型反応機構 (Scheme 1) が示唆されているにすぎない。しかし、従来の研究の中でも推測されているように、光分解反応は単純な反応ではなく、二次分解反応も含めて、その分解機構は明確に解明されているとは言い難い。ポリ乳酸の資源循環を行う際には、分解による重量減少よりも、分子末端の化学構造変化やラセミ化による光学純度変化などが重要となることが多いため、本研究では、これらの変化に焦点を当てて、光学純度や分子量変化からの動力的解析や ^{13}C -NMR 測定を用いた tacticity 解析などにより、精密な分解反応解析を行い、その機構の解明を行った。

第3章 光照射実験

3-1 試験サンプル

実験サンプルの作成手順を Fig. 3 に示す。PLLA(ユニチカ製 TERRAMAC TE-2000C, $M_n = 60000$ 、 $M_w = 130000$)サンプルは、PLLA ペレットから小型加熱プレス IMC-180C (井元製作所) を用いて溶融圧縮成形しフィルムサンプルとして作成した。熱プレス条件は、温度 200、溶融時間 5 分、プレス時間 3 分、プレス圧力 7MPa で行い、厚さ $120 \pm 20 \mu\text{m}$ のフィルムを作成した。これを $5 \times 5\text{cm}$ のサイズに切り UV 照射試験サンプルとした。得られたサンプルの分子量は $M_n = 39000$ 、 $M_w = 71000$ で、光学純度は 96.9%であった。

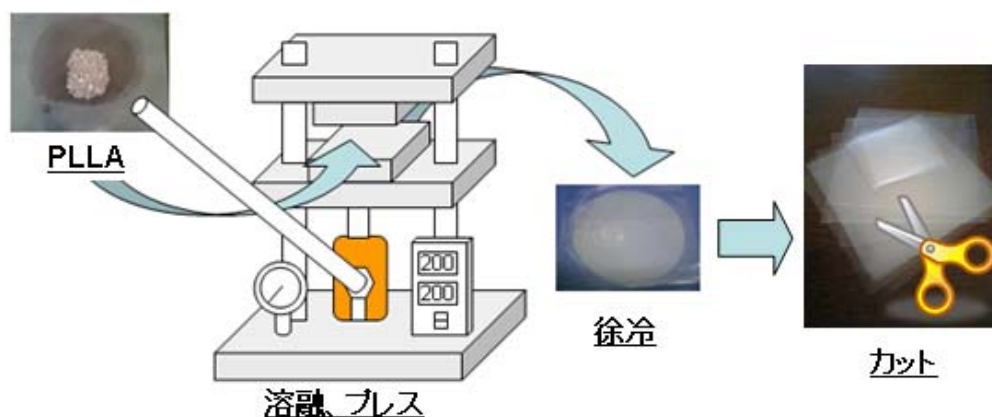


Fig. 4. UV 照射試験サンプルの作成手順

3-2 紫外線照射試験

紫外線照射試験装置の概要を Fig. 5 に示す。PLLA は Fig. 2 に見られるように、250nm 以上に吸収波長は無い。そのため、UV-A (400 ~ 315nm) や UV-B (315 ~ 280nm) の場合は他の要因で分解が開始され、共役系が伸びることによって UV 吸収波長が高波長側へシフトし、UV-B、続いて UV-A の波長領域と重なるようになり分解が進むと考えられる。そこで、本研究では、他の開始要因の影響を回避するために、UV-C

(280nm 以下) ランプを用いて照射し、直接カルボニル基を活性化させて光分解試験を行った。

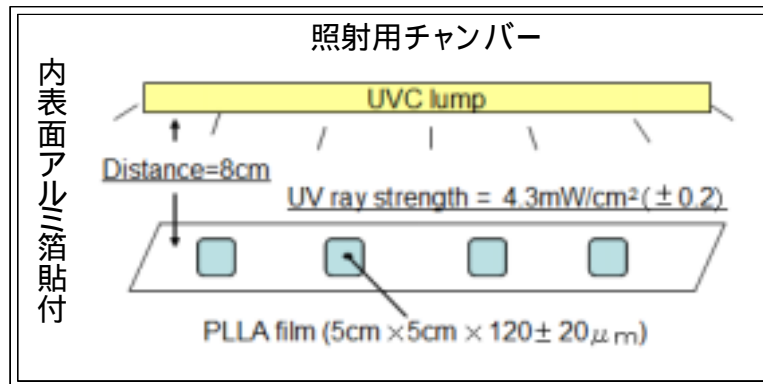


Fig. 5. UVC 照射試験装置

UV-C ランプ(東芝ライテック社製 GL15)の出力は Fig. 6 に示したように、波長 253.7nm において最大出力となる。PLLA フィルムの吸収波長は、Fig. 1 に示したように、UV-C ランプの最大出力波長に重なる範囲に強い吸収がある。PLLA フィルムに、室温(25)下、紫外線強度 $4.3\text{mW}/\text{cm}^2$ で UV-C を照射した。照射時間は、5~120min、3~24 h、および 1~5day の 3 つの時間範囲で、適時サンプル回収を行い、初期段階及び長期に渡る変化を追跡した。対照サンプルは、アルミ箔で覆い光照射のみを遮断し、他の条件は同一とした。

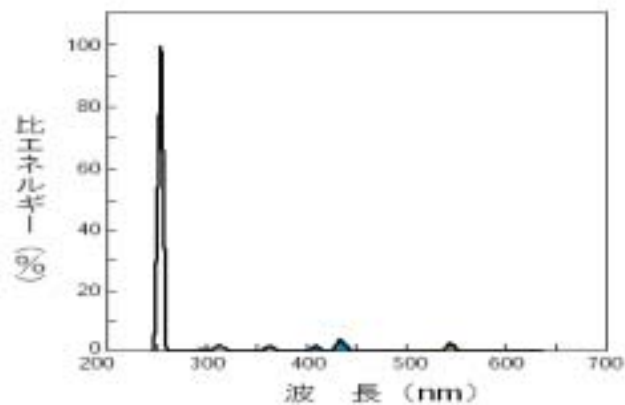


Fig. 6. UVC ランプ(GL15)の波長領域データ

第4章 光分解挙動

4-1 目的

UV 照射された PLLA の分解挙動を、外観、分子量、光学純度の変化で評価を行い、さらに分子量と光学純度変化から、ランダム分解の判定や分解速度評価により分解メカニズムの解明を目的とする。

4-2 分析方法

4-2-1 重量測定

重量は上皿天秤 (A&D Company 社製 HR-202i) を用いて測定を行った。

4-2-2 分子量測定 (UCM 換算法)

RI と UV 検出器を備えた SEC システム (東ソー社製 HLC-8120) を用いて分子量測定を行った。カラムは TSKgel Super HM-M (東ソー社製、リニアタイプカラム: 直線範囲 $1 \times 10^3 \sim 8 \times 10^6$ 、排除限界分子量は 4×10^8) を用い、温度 40、移動相 CHCl_3 、流量 0.6ml/min で行った。測定サンプルは、 CHCl_3 (2ml) に PLLA サンプルを 12mg 溶解させて用いた。

標準試料には標準ポリスチレン

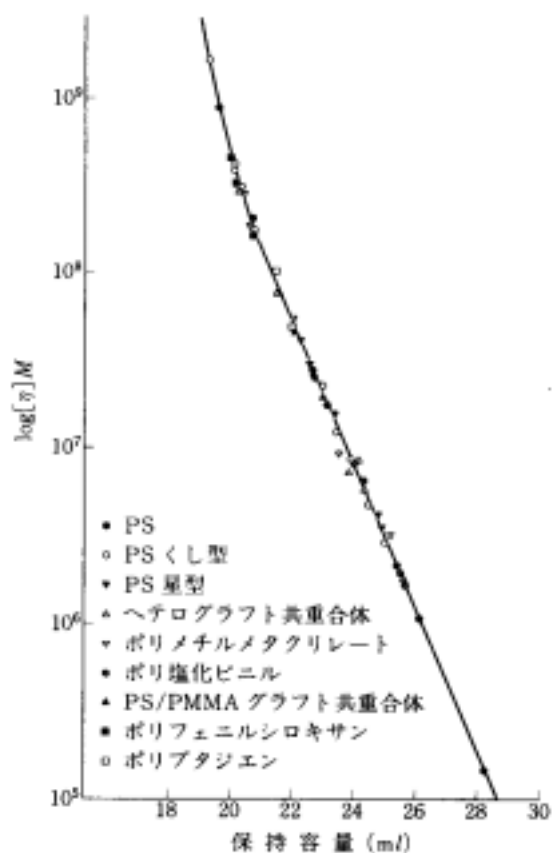


Fig. 7. 汎用較正曲線

(東ソー社製)を用いた。標準ポリスチレンを用いて得られたポリスチレン換算分子量は相対的分子量であるため、PLLA の真の分子量はユニバーサルキャリブレーション法 (UCM 法) を用いて計算して求めた。UCM 換算について、以下に説明する。

[汎用較正曲線法(Universal calibration curve method)、UCM 換算法]

高分子の固有粘度 $[\eta]$ と分子量 M の関係は、Mark-Howink-Sakurada の式(1)として与えられる。

$$[\eta] = KM^a \quad (\text{dl/g}) \cdots (1)$$

この式の K 値と a 値は溶媒の種類と測定温度が同じであれば同種のポリマーにおける定数となる。

ポリマー分子は低濃度 (C) の溶液中ではそれぞれの分子が単独で糸まり状の粒子として存在する。1 分子の粒子の取りうる体積 (流体力学体積: V_h) は、 $[\eta]$ 、 M および C との間で(2)式のような関係が与えられる。

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = K \frac{V_h}{M} \\ V_h \propto [\eta] M \quad \cdots (2)$$

この式は、同じ V_h を示す粒子は、同じ $[\eta] M$ をとる。(1)式と(2)式の関係から、同じ保持容量 (V_h) の位置に溶出する A, B 二つのポリマーの間には次の(3)式の関係が成り立つ。

$$[\eta]_A M_A = [\eta]_B M_B \\ K_A M_A^{a_A+1} = K_B M_B^{a_B+1} \\ \log M_B = \frac{1}{a_B+1} \log \frac{K_A}{K_B} + \frac{a_A+1}{a_B+1} \log M_A \quad \cdots (3)$$

この時、PS を A, PLLA を B として考えると、測定条件 (溶媒の種類と測定温度) に応じた PS と PLLA それぞれの M-H-S パラメーター: a 値と K 値が必要となる。

本研究では、クロロホルム (CHCl₃) もしくはテトラヒドロフラン (THF) を溶媒として、40 °C で SEC 測定を行っているため、40 °C での M-H-S パラメーターが必要であるが、標準ポリスチレンおよびポリ乳酸双方とも、この条件下での M-H-S パラメータは報告されていないので、既知の分子量サンプルの粘度測定により M-H-S パラメータを算出した。この結果を Table. 2 に示す。ここで得られた PS および PLLA の a 値と K 値、そして SEC で算出する PS 換算分子量の値を (3) 式に代入して、UCM 換算により PLLA の絶対分子量が算出された。

Table 2. Mark-Houwink-Sakurada パラメーター (温度 40 °C 時)

	solvent	M-H-S parameters	
		$K \times 10^4$ (dL/g)	a
polystyrene	THF	1.574	0.678
	CHCl ₃	2.072	0.655
PLLA	THF	3.143	0.708
	CHCl ₃	2.068	0.734

4-2-3 光学純度測定 (HPLC)

10mg のサンプルを 25% アンモニア水 (Wako 製) 2ml に加え、室温で一晩かけて乳酸単位まで加水分解させた。分解サンプルはエバポレーターで脱アンモニアを行い、0.1wt/v% となる様に蒸留水で希釈し HPLC 分析用サンプルとした。HPLC 分析は UV 検出器を備えた SPD-10A VP (島津製作所製) と LC-10A (島津製作所製) カラムには光学分割用のカラム MCL GEL CRS10W (三菱化学社製) を用いた。測定条件は温度 30 °C、移動相に 2mM-CuSO₄ を用い、流量を 0.5mL/min とした。

分析により得られた L 乳酸のピーク面積と D 乳酸のピーク面積を (4) 式に代入して、光学純度の算出を行った。

$$\text{Optical purity of LA}(\%) = \frac{(\text{Llactic acid} - \text{Dlactic acid})}{(\text{Llactic acid} + \text{Dlactic acid})} \times 100 \dots (4)$$

4-3 実験結果

4-3-1 環境変化 (温度、湿度)

実際に UV-C を照射した時の温度と湿度の環境変化を、Table 3～5 に示す。それぞれ、5～120min、3～24 h、および 1～5day でのサンプリング時の環境データである。全体的に温度条件が 25 より高くなったのは、ランプの光熱のためである。湿度は実験期間を通して、30～39%の範囲内にあった。従って、本研究では UV-C による光分解の間、湿度の変化による影響は少ないと考えられる。

Table 3. サンプリング時の温度と湿度 (0～120min)

time (min)	0	1	5	10	15	30	60	90	120
temp ()	25	28	32	34	35	36	37	38	38
humidity (%)	30	31	32	32	32	34	35	37	38

Table 4. サンプリング時の温度と湿度 (0～24h)

time (min)	0	3	6	9	12	15	18	21	24
temp ()	25	31	33	34	34	35	36	36	36
humidity (%)	37	35	35	35	33	34	34	35	36

Table 5. サンプリング時の温度と湿度 (0～5day)

time (min)	0	1	2	3	4	5
temp ()	23	34	38	40	40	40
humidity (%)	31	38	38	38	38	39

4-3-2 外観の変化

Fig. 8 に UV-C 照射に伴う外観の変化を示した。UV-C 照射に伴う変化として、30 分の照射で機械的強度の低下が顕著になった。これは分子量の低下によるものである。18 時間後には白化が進行したが、5 日目には、逆にこの白化部分が透明化した。これは、非晶領域の優先的分解に伴い一度結晶化(白化)が進行したが、さらに分解が進行して結晶領域の分解にまで達して再び透明化したと考えられる^{41,42}。



Fig. 8. UV-C 照射時間と外観の変化

4-3-3 重量変化

重量変化については、1~120min (Fig. 9)、3~24 h (Fig. 10)、および1~5day (Fig. 11)の期間の3つのパターンで重量変化を調べた。Fig. 9とFig. 10からUV照射3時間までは重量変化が無かった。しかし、6時間以降は重量減少が始まり、照射時間と共に重量減少速度は4日目まで加速していった(Fig. 11)。そして、4日目以降は重量減少が穏やかになった。これらの結果から、UV-Cによる光分解では、初期は揮発物質を伴わない分解が進行するが、やがて、重量減少を伴ない揮発性物質が生成する分解に移行する事が推測される⁴³。

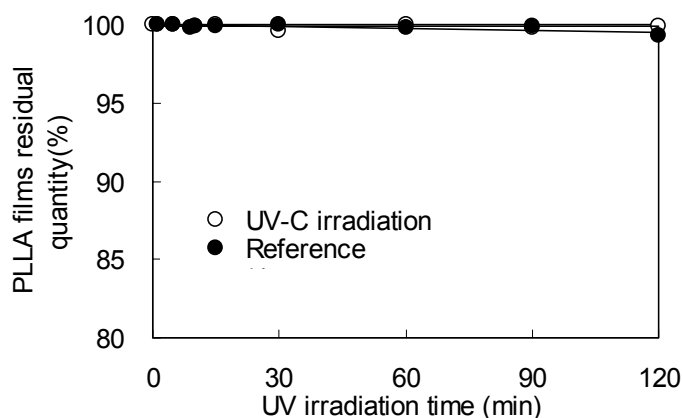


Fig. 9. UV 照射による PLLA の重量量変化 (0~120min)

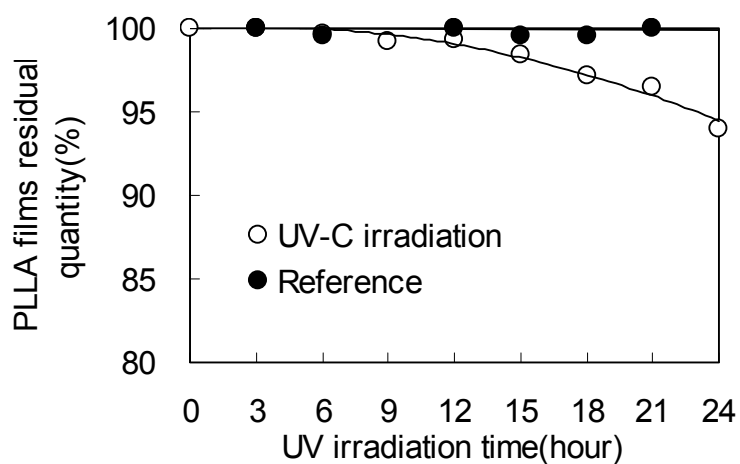


Fig. 10. UV 照射による PLLA の分子量変化 (0~24hour)

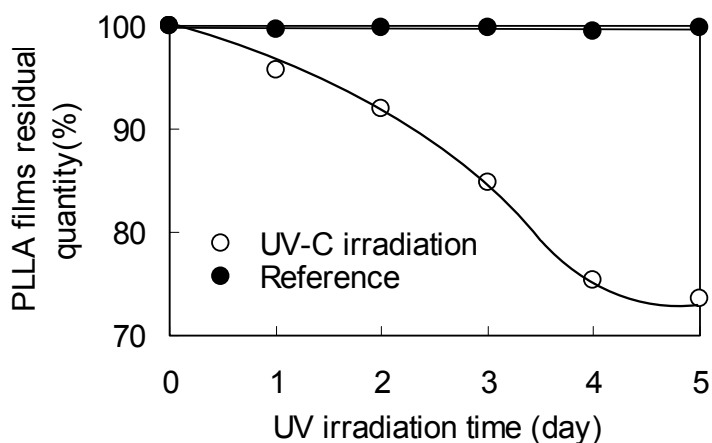


Fig. 11. UV-C 照射による PLLA の重量変化 (0~5day)

4-3-4 分子量変化

Table 6~8 に、それぞれ 1~120min、3~24 h、および 1~5day の期間の分子量変化の結果を示す。Table 6 では、機械的強度が大きく低下した時期(UV-C 照射 30 分)を含めて分子量分布は最確分布の 2.0 に近い状態を保持しながら分子量が低下した。これは、120min までの期間は、均一ランダム分解が進行していることを示し

ている。Table 7 を観ると UV-C 照射 18 時間から 24 時間まで、分子量分布値が 2 よりもはるかに大きくなった。この時、外観変化でも白化現象が起きており、非晶領域の分解に伴い運動性の向上した分子末端が結晶核表面に配列して再結晶が進行した可能性が考えられる。Table 8 では逆に、UV-C 照射 1 日以降、5 日目まで、一度広がった分子量分布が一転して収束方向に向かっている。さらに、一度白化したものが再び透明に戻ったという外観変化から、これは光分解が結晶領域まで進行してきたためと思われる。

Table 6. UV-C 照射 PLLA の分子量変化及び分子量分布変化 (0 ~ 120min)

Time (min)	UV-C irradiation			Reference		
	Mn	Mw	Mw/Mn	Mn	Mw	Mw/Mn
0	41000	77000	1.88	41000	77000	1.88
1	38000	74000	1.95	39000	71000	1.82
5	30000	56000	1.87	38000	72000	1.89
10	26000	52000	2.00	42000	79000	1.88
15	22000	42000	1.91	40000	72000	1.80
30	13000	27000	2.08	39000	73000	1.87
60	9700	20000	2.06	40000	76000	1.90
90	8100	16000	1.98	39000	75000	1.92
120	6900	14000	2.03	43000	80000	1.86

Table 7. UV-C 照射 PLLA の分子量変化及び分子量分布変化 (0 ~ 24hour)

Time (hour)	UV-C irradiation			Reference		
	Mn	Mw	Mw/Mn	Mn	Mw	Mw/Mn
0	37000	71000	1.92	37000	71000	1.92
3	6500	13000	2.00	37000	71000	1.92
6	4600	8400	1.83	38000	70000	1.84
9	4000	7200	1.80	36000	69000	1.92
12	2700	4800	1.78	35000	68000	1.94
15	2800	5300	1.89	36000	68000	1.89
18	600	1700	2.83	36000	70000	1.94
21	560	1600	2.86	34000	67000	1.97
24	550	1500	2.73	35000	67000	1.91

Table 8. UV-C 照射 PLLA の分子量変化及び分子量分布変化 (0 ~ 5day)

Time (day)	UV-C irradiation			Reference		
	Mn	Mw	Mw/Mn	Mn	Mw	Mw/Mn
0	37000	71000	1.92	37000	71000	1.92
1	690	2200	3.19	36000	68000	1.89
2	460	1300	2.83	36000	70000	1.94
3	380	980	2.58	38000	73000	1.92
4	340	720	2.12	37000	71000	1.92
5	350	840	2.40	34000	64000	1.88

Fig. 12 ~ 14 に、それぞれ 1 ~ 120min、3 ~ 24 h、および 1 ~ 5day の 3 つの期間の分子量変化をグラフにまとめた。この結果、Fig.12 では、UV 照射 30 分まで分子量が大きく低下し、それ以降は穏やかに分子量が低下していった。その後、UV 照射 5 日まで穏やかな分子量低下を示した。これらの分子量変化の全体像を Fig. 15 に示す。また、分子量変化の挙動を理論的に議論するために、 $\ln M_n$ または $\ln M_w$ と時間との関係を Fig. 16 に示す。これにより低分子量領域の変化を顕著にみることが出来る。その結果、分解プロセスの変化の境界を 30 分、15 ~ 18 時間と判断する事が出来る。これらの大きな変化の境界は Fig. 8 の外観の変化とも一致する。これらの事から PLLA の光分解は少なくとも、3 段階以上の分解メカニズムを持つ事が推測される。

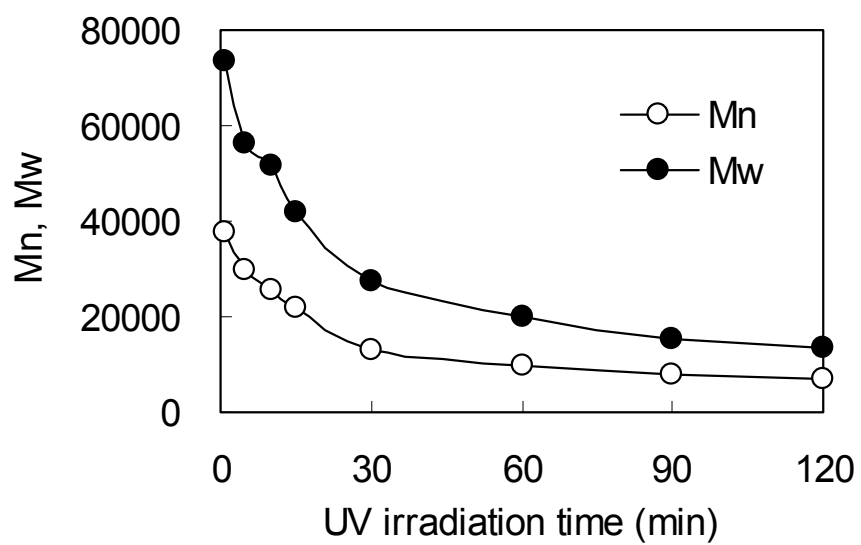


Fig. 12. UV-C 照射 PLLA の分子量変化プロット (0~120minutes)

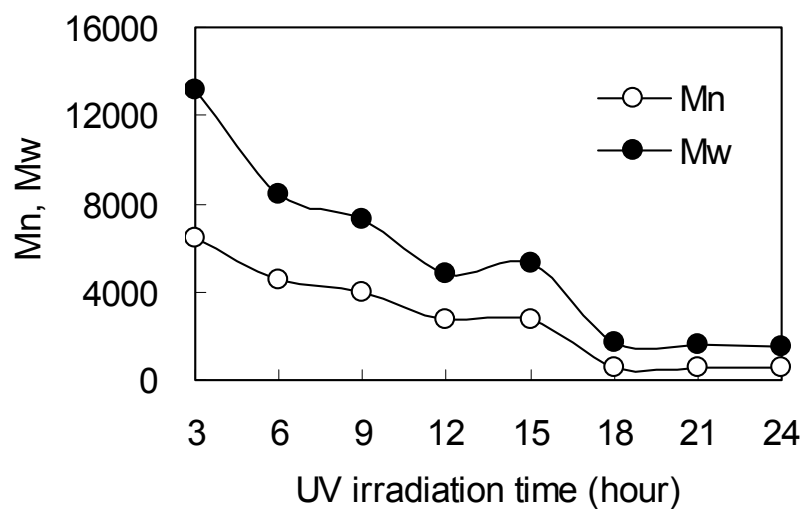


Fig. 13. UV-C 照射 PLLA の分子量変化プロット (3~24hours)

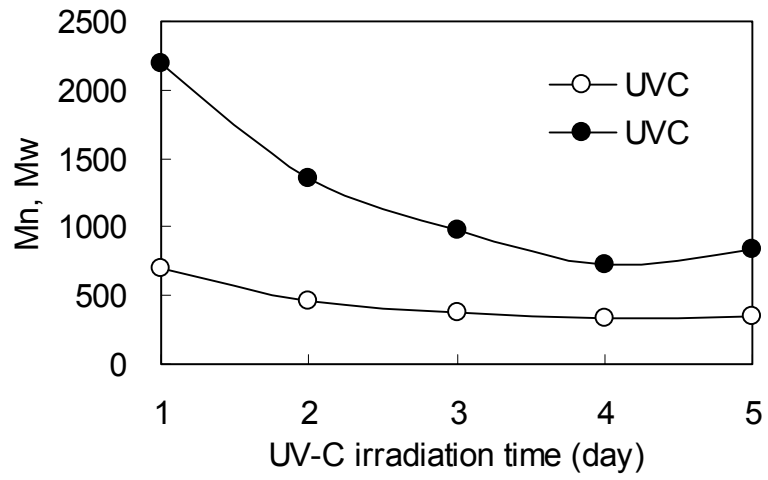


Fig. 14. UV-C 照射 PLLA の分子量変化プロット (1~5days)

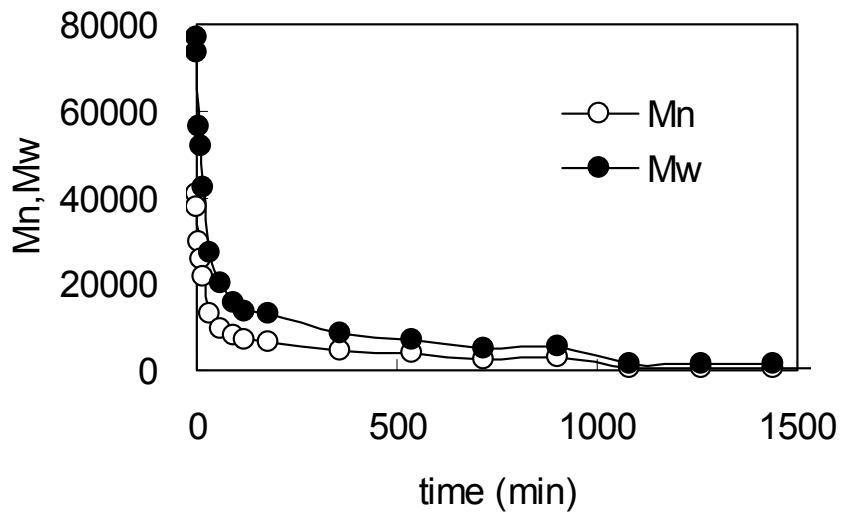


Fig. 15. UV-C 照射 PLLA の分子量変化プロットまとめ(0~24hours)

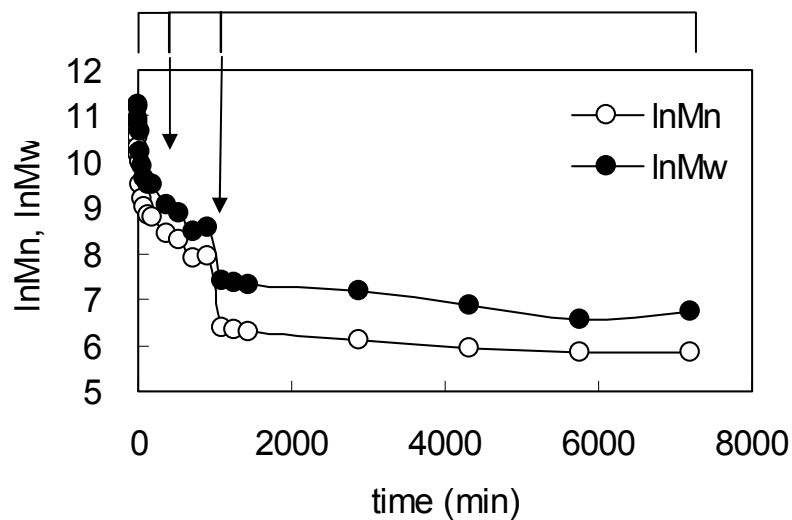


Fig. 16. UV-C 照射 PLLA の lnMn, lnMw の変化 (0~24hours)

4-3-5 SEC プロファイル評価

Fig. 17~19 に光照射に伴う SEC プロファイルの変化を示す。それぞれ、1~120min、3~24 h、および 1~5day の UV 照射試験の結果である。いずれの結果でも、時間とともに一義的に低分子量側へのシフトが観察されていることから PLLA が光分解を受けて分子量低下している事がわかる。初期の光分解 (Fig. 17) では機械的強度が大きく低下する UV 照射 30 分を境に、低分子側へのシフトが比較的大きくなっている。この期間、プロファイルの形状に変化がなく単峰性のままである事から、初期の光分解では均一なランダム分解が進行していると予測される。一方、Fig. 18 では UV 照射 18 時間目以降にプロファイルの形状が単峰性から多峰性へと徐々に変化している。この時、不均一なランダム分解が進み、外観の変化では白化が進み結晶化の進行が考えられる。Fig. 19 の UV 照射 1 日の後、5 日目までに、分解が結晶部分へと進む事で、多峰性から再び単峰性へと変化している。この時、不均一なランダム分解から、再び均一なランダム分解への変化が予測される。

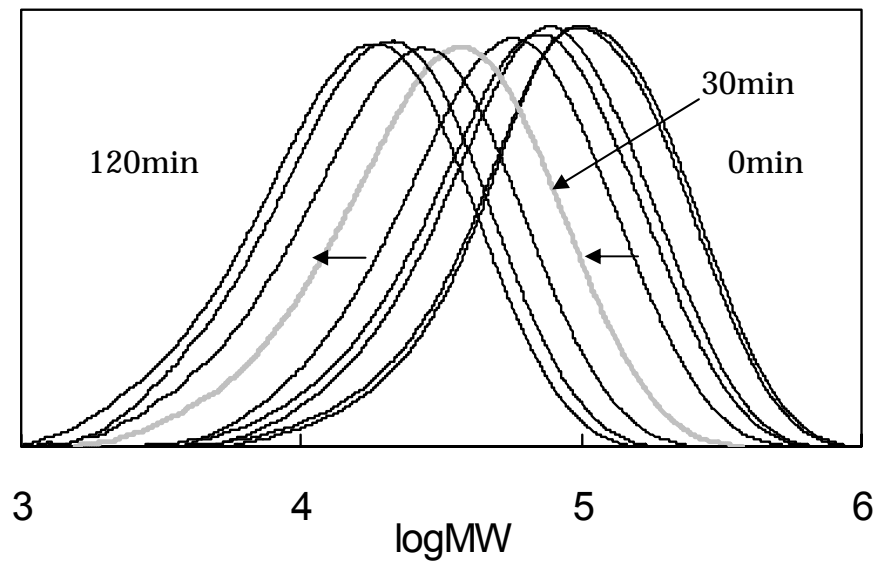


Fig. 17. UV-C 照射 PLLA の SEC プロファイル(0 ~ 120minutes)

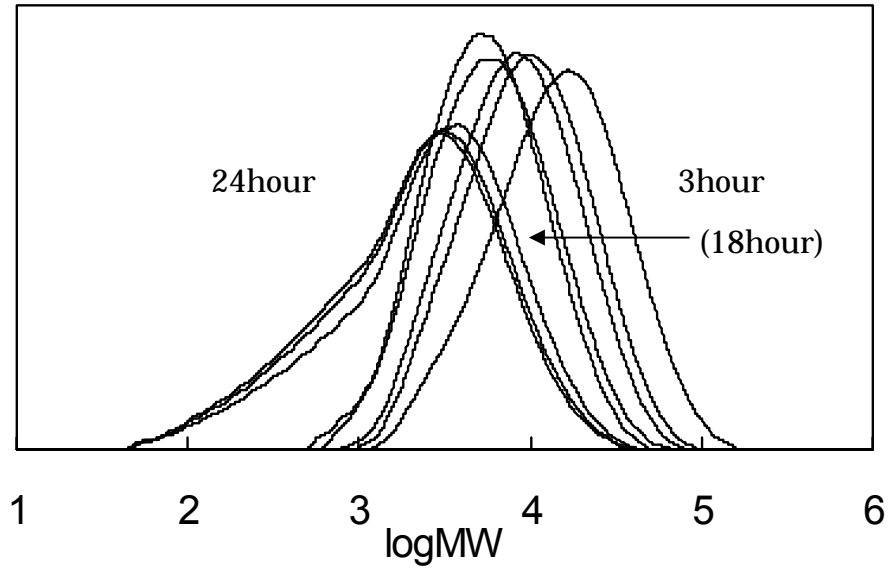


Fig. 18. UV-C 照射 PLLA の SEC プロファイル(3 ~ 24hours)

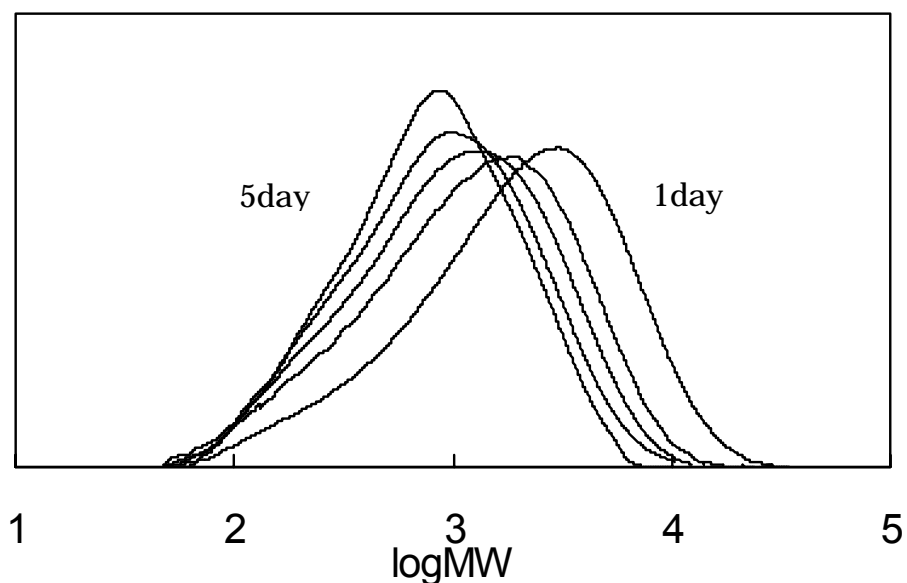


Fig. 19. UV-C 照射 PLLA の SEC プロファイル(1 ~ 5days)

4-3-6 ランダム分解機構の確認

初期に高い分子量をもつポリマーの単純ランダム分解が一定条件下で進行した場合、 M_n の変化は(5)式、 M_w の変化は(6)式で表わされる事が Yoon ら⁴⁴によって報告されている。これらの式より、単純ランダム分解が進行している場合、時間 (t) vs. $1/M_n$ 及び、 $t^{4/3}$ vs. $t^{1/3}/M_w$ のプロットが直線を示す事が推測される。この解析法を用いて、単純ランダム分解性の評価を Fig. 20 と 21 に示した。その結果、どちらのプロットでもきれいに直線上にのるため、この 24 時間までの光分解機構は、均一な単純ランダム分解反応である事が確認された。これは SEC プロファイルの結果とも一致している。また、ランダム分解には単純ランダム分解の他に、自己触媒的ランダム分解の機構も存在するが、この詳細については第 5 章にて述べる。

$$\frac{1}{Mn} = t + \frac{1}{Mn_0} \dots (5)$$

$$\frac{t^{1/3}}{Mw} = \frac{1}{2}t^{3/4} + \left(\frac{1}{Mn_0}\right)^{1/3} \left(\frac{1}{Mw_0} - \frac{1}{2Mn_0}\right) \dots (6)$$

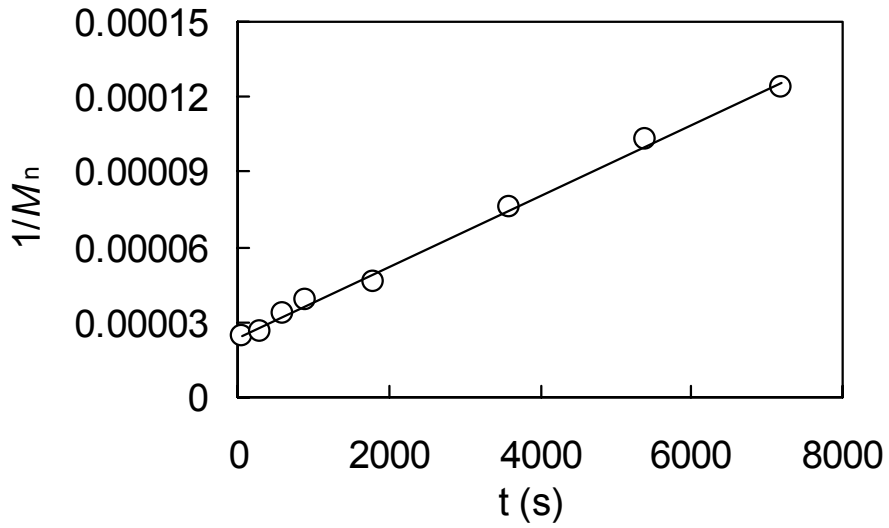


Fig. 20. Mn 変化からの単純ランダム分解反応の判定

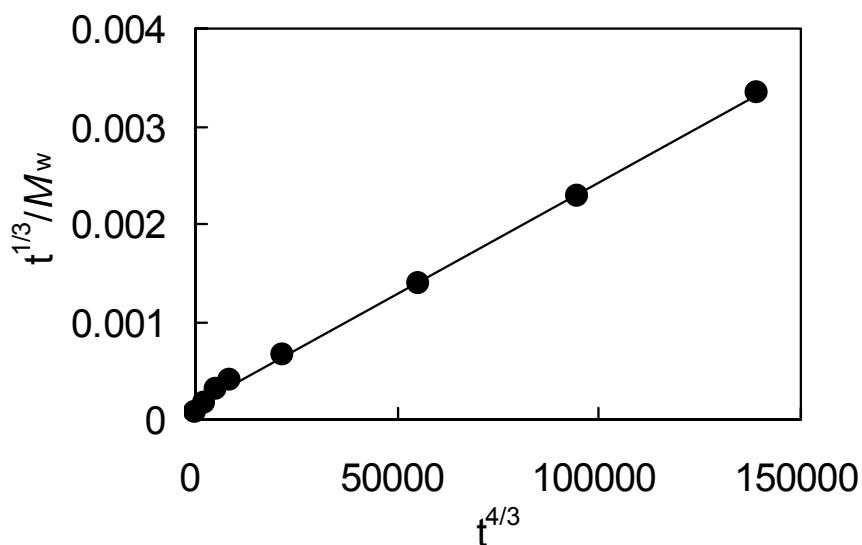


Fig. 21. Mw 変化からの単純ランダム分解反応の判定

4-3-7 光学純度変化

Fig. 22 ~ 24 に光照射に伴う乳酸ユニットの光学純度の変化を示す。それぞれ、1 ~ 120min、3 ~ 24 h、および 1 ~ 5day の UV 照射試験の結果である。分解に伴う光学純度の変化は、加熱処理では低下し⁴⁵、一方、加水分解では変化しない事が報告されている。⁴⁶ 今回の光分解の場合は、Fig. 22 ~ 24 に示すとおり、熱分解と同様に光学純度の低下が明確に見出された。UV 照射 15 時間までは光学純度は穏やかに低下していき、18 時間付近で少し急激な光学純度の低下が起こり、その後、再び穏やかな低下が続いた。これらの光学純度の変化のまとめを Fig. 25 に示す。Fig. 16 の分子量変化の結果と比較した場合、初期の 120 分までの変化は、分子量の急激な低下に対して、光学純度の低下は穏やかである。18 時間前後での急激な変化は、分子量と光学純度のいずれでも同じように確認された。その後、分子量の低下がかなり穏やかなのに対して、光学純度の低下は、進行している。これらの比較の結果、

ラセミ化が光分解反応によって何らかの直接的な影響を受けていることは、十分に推測される。しかしながら、分解反応が複雑な様相を呈しているのと同様に、光学純度を低下させる作用も単純ではないことが推察される。

少なくとも、ここで示した光学純度の低下は、紫外線による直接的あるいは間接的なラセミ化作用を示唆している。従来の光分解に関する研究では、このラセミ化についての報告はない。しかし、光分解に伴うラセミ化の程度は、ポリ乳酸を再生利用する際に、結晶性を保持し十分な物性を発現しうる 95 % -e.e を下回る可能性を示している^{47,48,49}。従って、これについての詳細な検討を行う必要がある。結果に関しては第 6 章で詳述する。

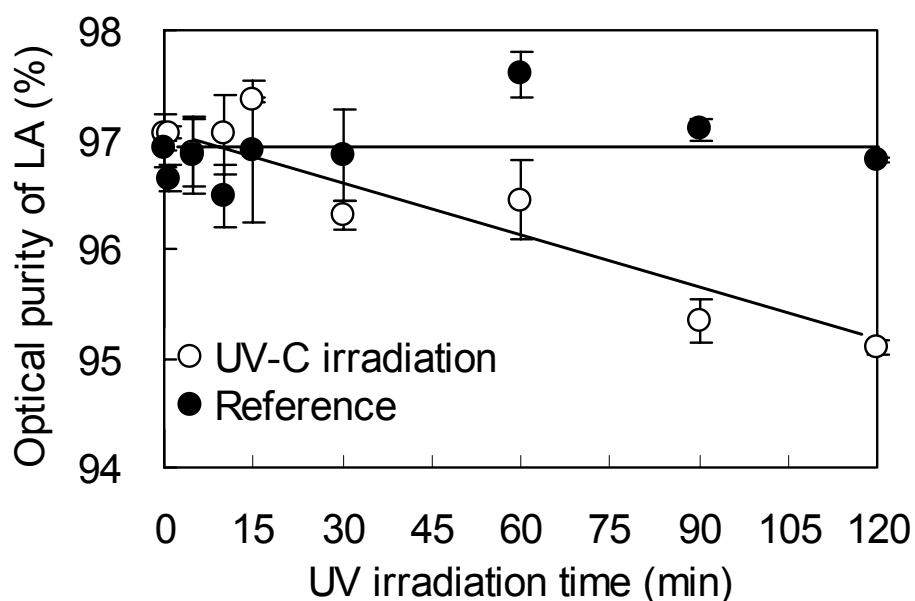


Fig. 22. UV-C 照射 PLLA の光学純度変化(0 ~ 120minutes)

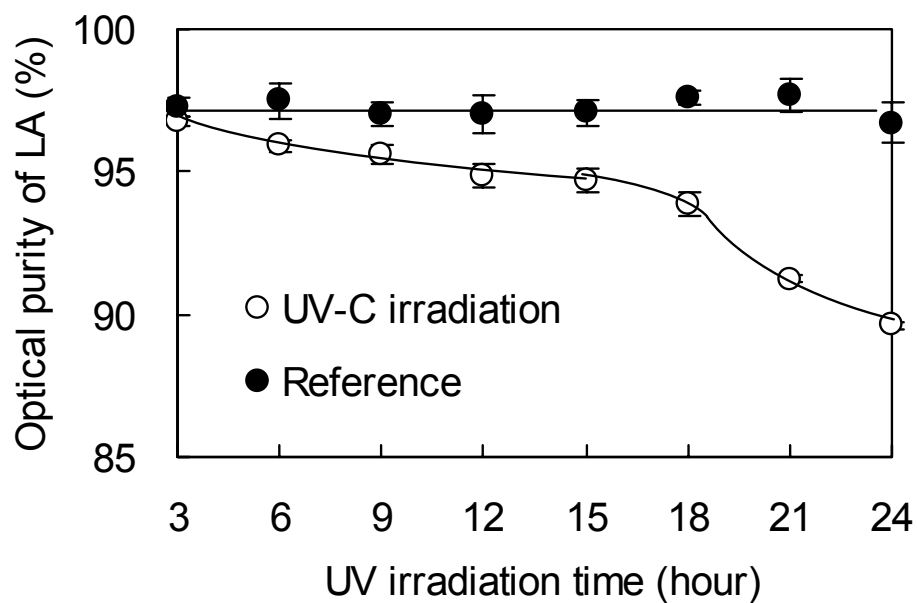


Fig. 23. UV-C 照射 PLLA の光学純度変化(3 ~ 24hours)

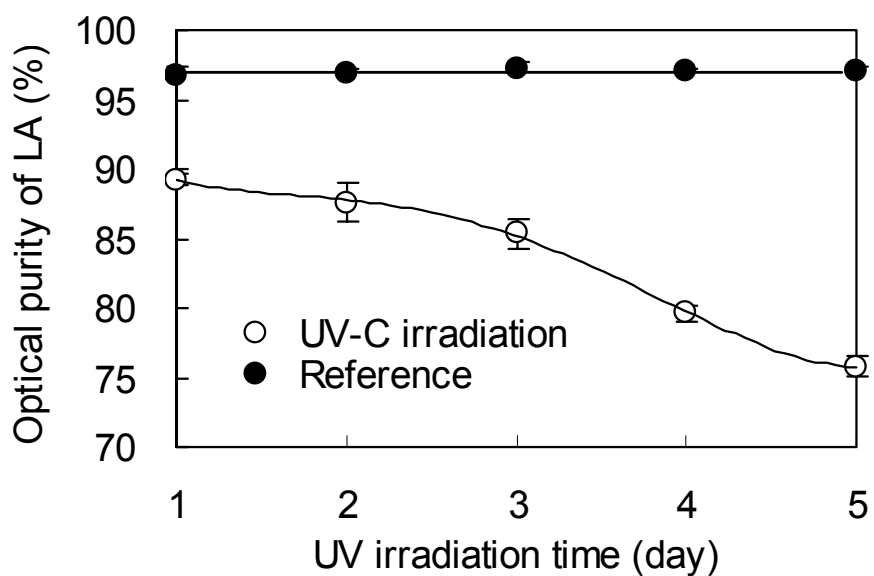


Fig. 24. UV-C 照射 PLLA の光学純度変化(1 ~ 5days)

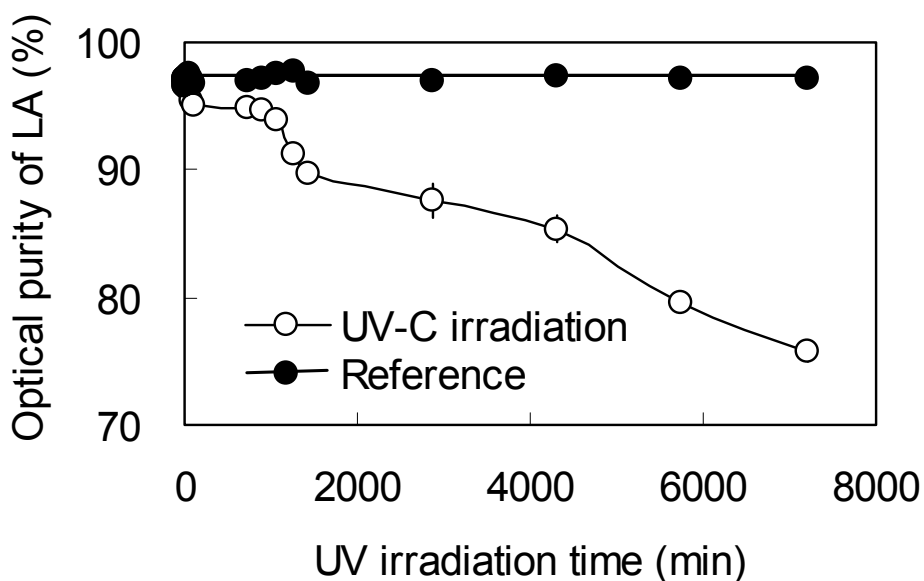


Fig. 25. Mn 変化からのランダム分解反応の判定

4-4 分解速度とラセミ化の関係

PLLA への紫外線照射の結果として、分子量分布を維持しながら低分子量側へシフトし、さらに光学純度の低下が見いだされたことから、重量減少の起きない範囲(~ 120分)での分解とラセミ化の関係について検討を行った。UCM 換算法を用いて計算したランダム分解に伴う分子切断率と光学純度の測定で求められたD体増加率のプロットを Fig. 26 に示す。光照射時間に対してほぼ同じ絶対量と傾きを持つ直線となった。この結果から、光劣化に伴う分子切断数とラセミ化に伴い生成するD体の数がほぼ同じである事を示している。つまり、紫外線による分解に伴って起こるラセミ化は、ランダムな分子切断反応に直接関与していると考えられる。

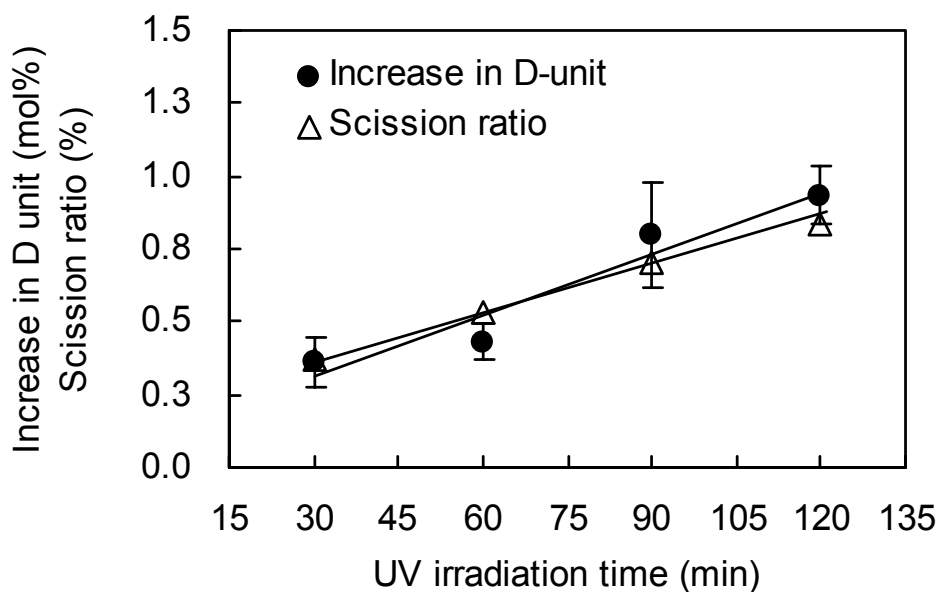


Fig. 26. UV-C 照射 PLLA の分子切断率とラセミ化率の関係

4-5 章まとめ

UV-C による PLLA の光劣化について、分子量変化、重量変化、および光学純度の変化を調べ、光分解プロセスの挙動について検討を行った。その結果、分子量測定 of SEC プロファイルの変化から初期段階の均一な単純ランダム分解反応の進行が確認され、さらに、外観の変化、分子量(Mn 値、Mw 値)の変化から、初期段階の均一ランダム分解から、後期の不均一な分解機構へと進む事が分かった。これは、この分子量の変化は、PLLA の外観の変化と良い一致が認められ、非結晶領域の優先的分解のために残った結晶領域が原因と考えられる。すなわち、18 時間後から見られた白化現象は PLLA の非晶領域が優先的に分解された結果、運動性を得た低分子量末

端が結晶表面で二次結晶化し、結晶が成長したためと予測される。さらに、24 時間以降、不均一ランダム分解と白化が失われる現象が同時に進行した。これは PLLA の結晶領域まで光分解が及んだ結果と考えられる。

これらの結果をまとめると、UV-C による PLLA の光劣化は、少なくとも 3 段階以上の分解メカニズムが存在すると考えられる。

光学純度の評価結果から、UV-C による PLLA の光劣化に伴いラセミ化が起こる事が明らかとなった。また、このラセミ化は、PLLA の光劣化での分子切断回数とほぼ同程度に起こる事が分かった。これは光分解のメカニズムを考える上で重要な点である。

PLLA にラセミ化が起こると、PLLA のケミカルリサイクルを行う際に重要な問題となる。具体的には、PLLA から原料を回収し、これから PLLA を再重合するシステムの中で、原料にラセミ化している物が多く混ざった場合、再合成したポリ乳酸の結晶性の低下、それに起因して耐熱性や機械的強度低下などの問題が生じてくる。具体的な数値として、95%以上の光学純度が重合時の限界と言われている。そのため、既往のケミカルリサイクルの研究でも、リサイクルに際して如何に光学純度を95%以上に保持するかが重要な課題となっている。そのような状況から、本章で見出された光劣化に伴うラセミ化の進行は重要な意味を持ち、その結果が及ぼす影響は大きいと考えられる。

第5章 初期ランダム分解反応の機構

5-1 目的

ランダム分解反応には、全てのユニット結合が等しい確率で解裂する単純ランダム分解反応（非自己触媒的ランダム分解反応）と、主鎖の分解によって生じる末端官能基が分解触媒として機能する自己触媒的ランダム分解反応の二種類に分類される。⁵⁰ それぞれの分解機構の概念図を Fig. 27 と 28 に示す。本章では、第4章で UV-C による PLLA の劣化がランダム分解であると推定されたため、これが単純ランダム分解であるか、自己触媒的ランダム分解であるかの評価を行った。

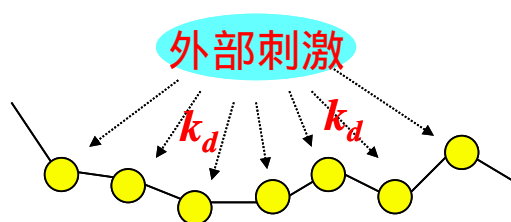


Fig. 27. 単純ランダム分解

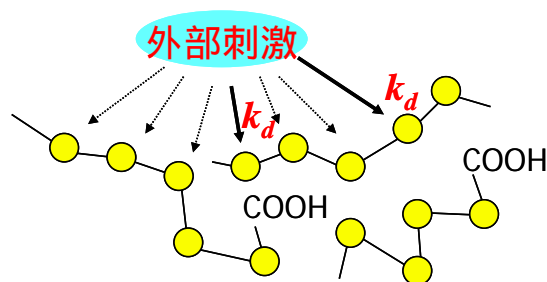


Fig. 28. 自己触媒的ランダム分解

5-2 ランダム分解に伴う平均分子量変化の動力学

単純ランダム分解反応の数平均分子量 (M_n) および重量平均分子量 (M_w) の変化を表す式を(7)と(8)に示す。また、自己触媒的ランダム分解反応の M_n および M_w の変化を表す式を(9)と(10)に示す。これらの関係式のいずれかに基づいて測定値のプロットが変化した場合、分解反応がその分解反応機構で進行している事を意味する (Fig. 29、30)。また、その際に判定するための一つの基準として、これらの M_n と M_w の双方で得られた直線式の傾きに関する係数 k (みかけの分解速度定数) が同一である必要がある。

[単純ランダム分解]

$$\frac{1}{Mn} = \frac{1}{Mn_0} \dots (7) \quad \frac{1}{Mw} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{Mn_0} \right)^{1/3} \left(\frac{1}{Mw_0} - \frac{1}{2Mn_0} \right) \dots (8)$$

ここで、 $\tau = \int_0^t k\{T(t)\}[W]dt$ である。

[自己触媒的ランダム分解]

$$\ln Mn = \ln Mn_0 - kt \dots (9) \quad \ln Mw = \ln Mw_0 - kt \dots (10)$$

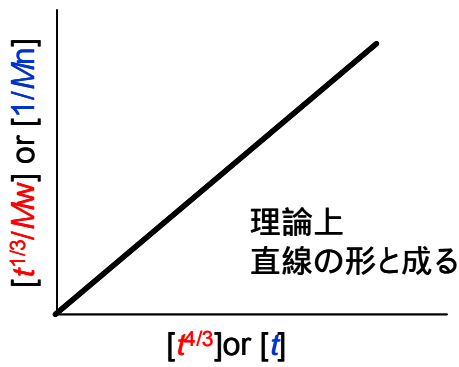


Fig. 29. 単純ランダム分解モデル

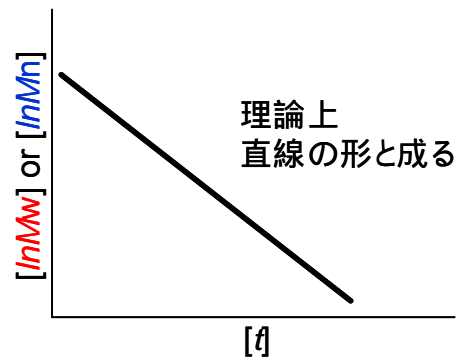


Fig. 30. 自己触媒的ランダム分解モデル

5-3 実験方法

単純ランダム分解か自己触媒的ランダム分解かを判定するために、紫外線の強度を変化させて分解試験を行い、その分子量変化の精密解析を行った。条件として、UV-C 照射強度を $4.30\text{mW}/\text{cm}^2$ (照射距離 10cm) から、 0.44 、 0.11 、 $0.05\text{mW}/\text{cm}^2$ (それぞれ照射距離 40、80、120cm) と変化させて光分解試験を行った。実験の概略を Fig. 31 に示す。第

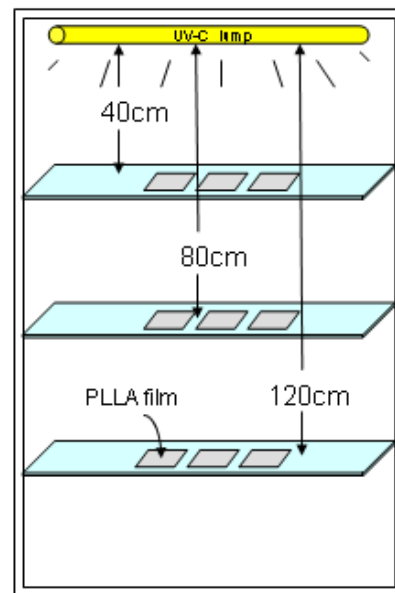


Fig. 31. 距離別 UV 照射試験図

4章でUV-CによるPLLAの劣化は複数の段階を経て進行する事が分かっているため、サンプリング時間は重量減少の起きない初期の分解範囲の15～60分とした。

5-4 分析方法

分子量測定は、第4章の4-2-2にて述べた方法と同様に行った。

5-5 実験結果

5-5-1 分子量変化

分子量変化の結果のSECプロファイル図をFig. 32～34に、分子量変化の表をTable 9～11に示す。SECプロファイルは一律に低分子側へシフトしており、それぞれの紫外線強度で分子量低下が起こっている事が判断できる。

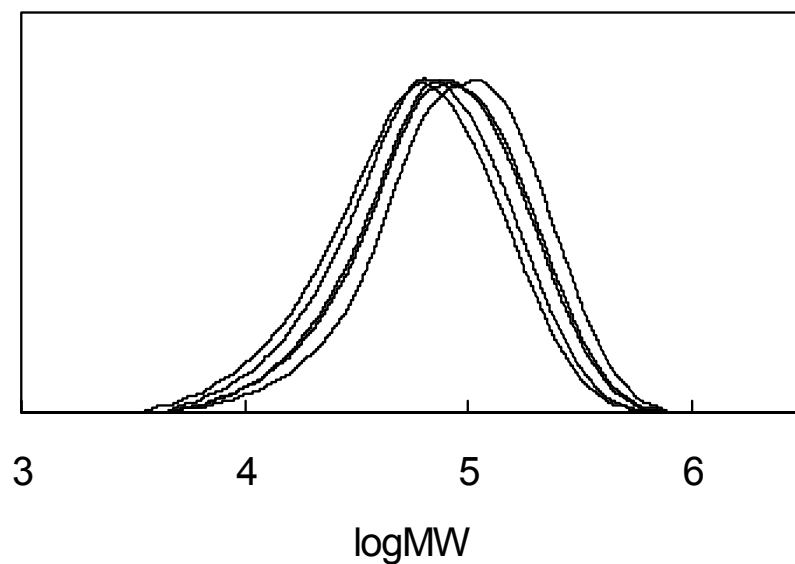


Fig. 32. 紫外線照射強度 $0.44\text{mW}/\text{cm}^2$ での SEC プロファイル変化

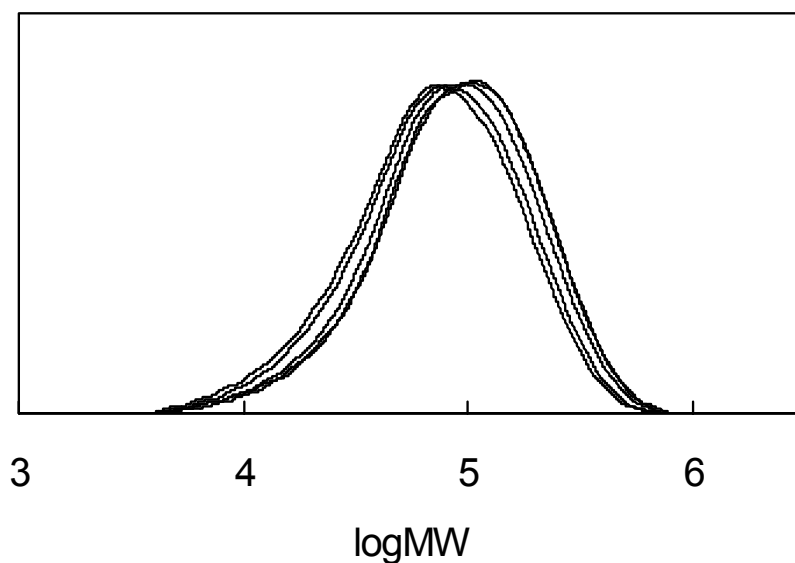


Fig. 33. 紫外線照射強度 $0.11\text{mW}/\text{cm}^2$ での SEC プロファイル変化

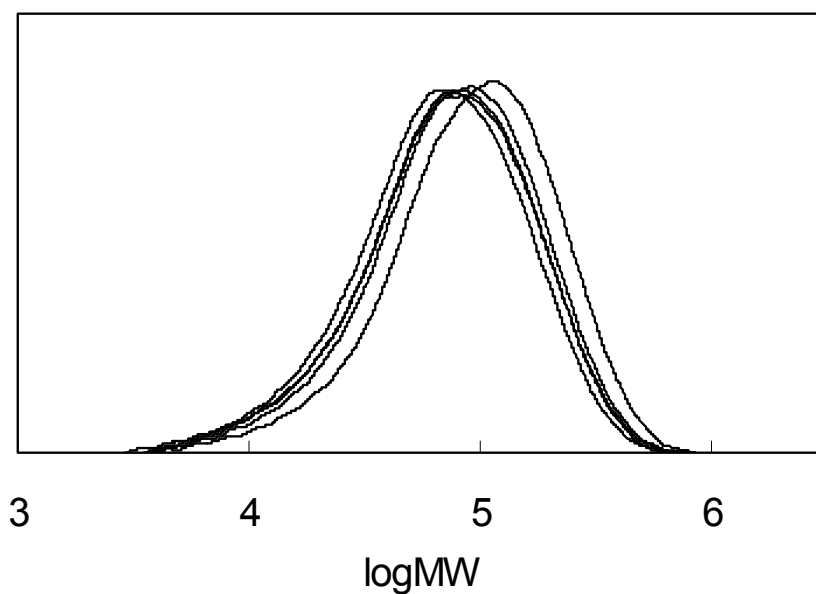


Fig. 34. 紫外線照射強度 $0.05\text{mW}/\text{cm}^2$ での SEC プロファイル変化

Table 9~11 には、紫外線強度の違いによる分子量および分子量分布の変化の絶対値を示している。光の照射強度の増大とともに分子量低下傾向が促進されていることが明らかである。また分子量分布は速やかに 2.0 付近に収束した後、その値で

維持されているため、この時間範囲内での分解メカニズムは均一なランダム分解である事が判断される。ここで得られた UV-C 照射時間に対する Mn、Mw の変化を、単純ランダム分解の式で評価した結果を次節で述べる。

Table 9. 紫外線照射強度 0.44mW/cm² での分子量変化

Time (min)	Mn	Mw	Mw/Mn	STDVE	
				Mn	Mw
0	38000	71000	1.87	1200	2600
15	31000	62000	2.00	2000	410
30	27000	54000	2.00	2300	1600
45	25000	49000	1.96	1500	1300
60	22000	46000	2.09	1000	1100

Table 10. 紫外線照射強度 0.11mW/cm² での分子量変化

Time (min)	Mn	Mw	Mw/Mn	STDVE	
				Mn	Mw
0	38000	71000	1.87	1300	2600
15	32000	67000	2.09	3000	2500
30	34000	66000	1.94	2600	1800
45	30000	60000	2.00	2500	2900
60	27000	56000	2.07	1000	150

Table 11. 紫外線照射強度 0.05mW/cm² での分子量変化

Time (min)	Mn	Mw	Mw/Mn	STDVE	
				Mn	Mw
0	38000	73000	1.92	610	1700
20	32000	62000	1.94	70	820
30	31000	59000	1.90	70	790
40	29000	56000	1.93	1200	2000
50	29000	58000	2.00	630	1300

5-5-2 初期ランダム分解反応の評価

(7)及び(8)式を用いて単純ランダム分解反応と仮定して解析した結果を Fig. 35 ~ 37 に示す。また、(9)及び(10)式を用いて自己触媒的ランダム分解反応と仮定して解析した結果を Fig. 38 ~ 40 に示す。さらに、各ランダム分解反応解析で得られた見かけの分解速度定数の照射強度依存性を評価した結果を Fig. 41 ~ 42 に示す。

これらの結果、単純ランダム分解反応と自己触媒的ランダム分解反応のどちらの式に当てはめても、 M_n 、 M_w 共に Fig. 29 および 30 に図示した様な直線性を示した。しかし、 M_n および M_w を用いた解析で算出されたみかけの分解速度定数には明確な違いが確認された (Fig. 41 ~ 42)。紫外線強度に対してみかけの分解速度定数をプロットした場合、Fig. 41 の単純ランダム分解解析では、 M_n と M_w で得られる分解速度定数の絶対値が非常に近く、かつプロットに線形性が見出された。これに対し、自己触媒的ランダム分解の場合は、Fig. 42 に示す通り、 M_n と M_w に基づいて算出されたみかけの分解速度定数に大きな隔たりが生じ、プロットも直線性を示さなかった。これらの結果から、PLLA の光分解は単純ランダム分解反応機構で進行すると考えられる。

[単純ランダム分解反応解析]

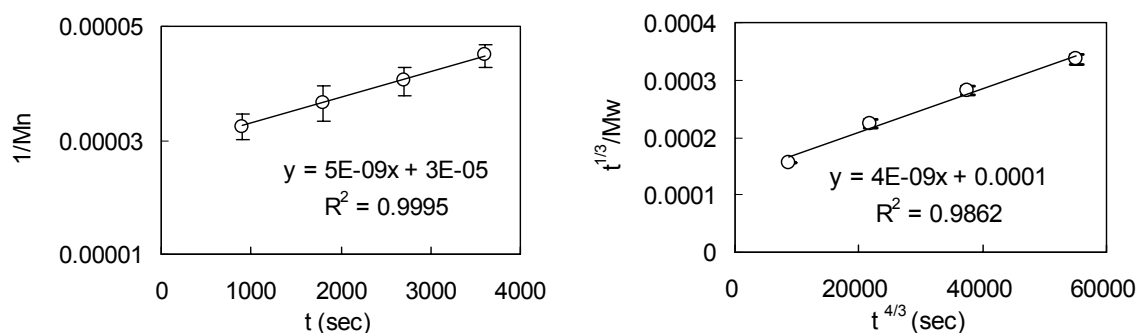


Fig.35. 0.44mW/cm² の単純ランダム分解解析(左=Mn 値、右=Mw 値)

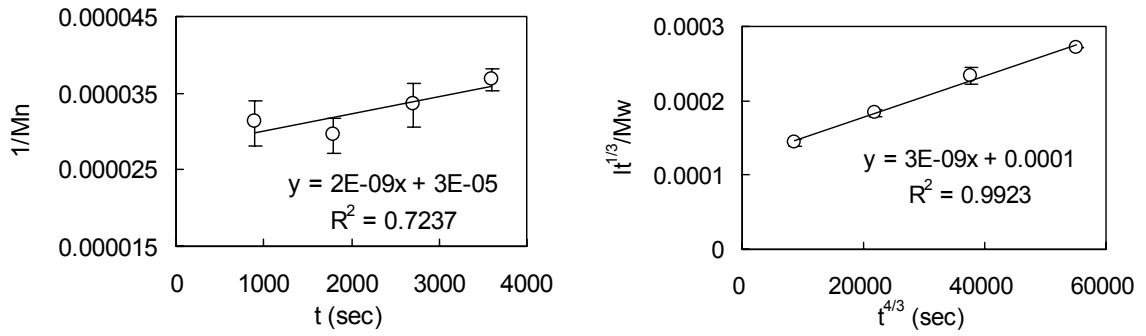


Fig. 36. 0.11mW/cm² の単純ランダム分解解析(左=Mn 値、右=Mw 値)

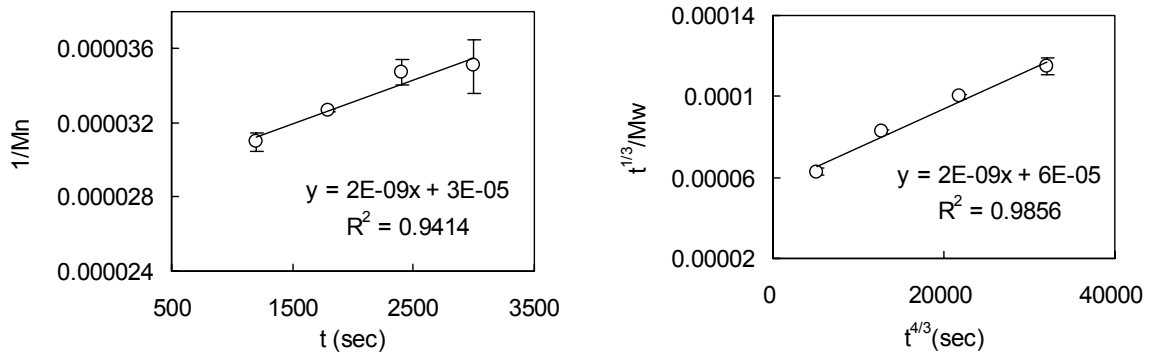


Fig. 37. 0.05mW/cm² の単純ランダム分解解析(左=Mn 値、右=Mw 値)

[自己触媒的ランダム分解反応解析]

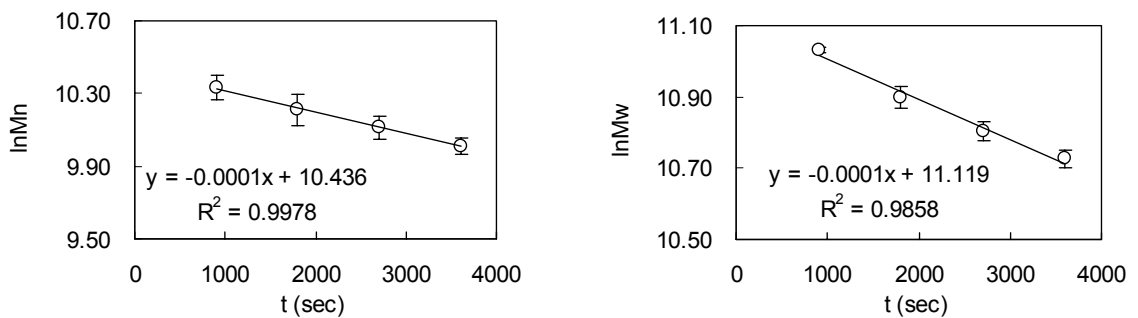


Fig. 38. 0.44mW/cm² の自己触媒的ランダム分解解析(左=Mn 値、右=Mw 値)

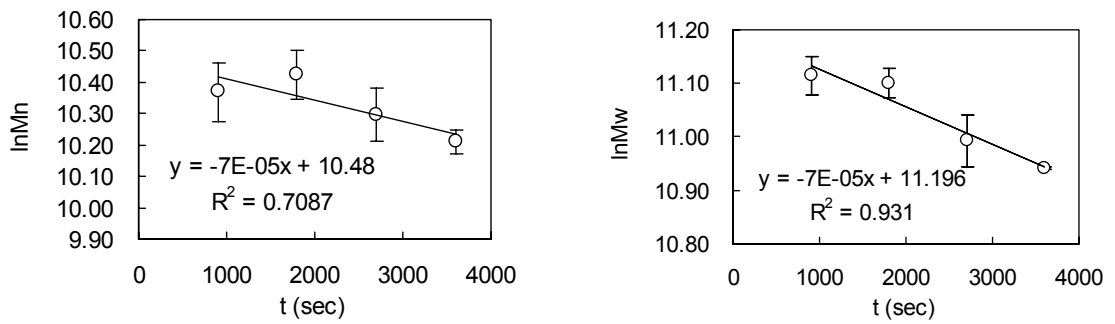


Fig. 39. 0.11mW/cm² の自己触媒的ランダム分解解析(左=Mn 値、右=Mw 値)

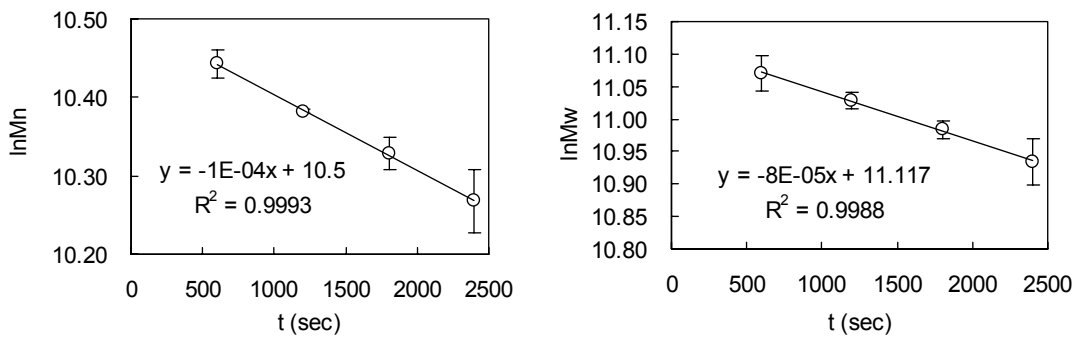


Fig. 40. 0.05mW/cm² の自己触媒的ランダム分解解析(左=Mn 値、右=Mw 値)

[紫外線強度と分解速度係数の関係]

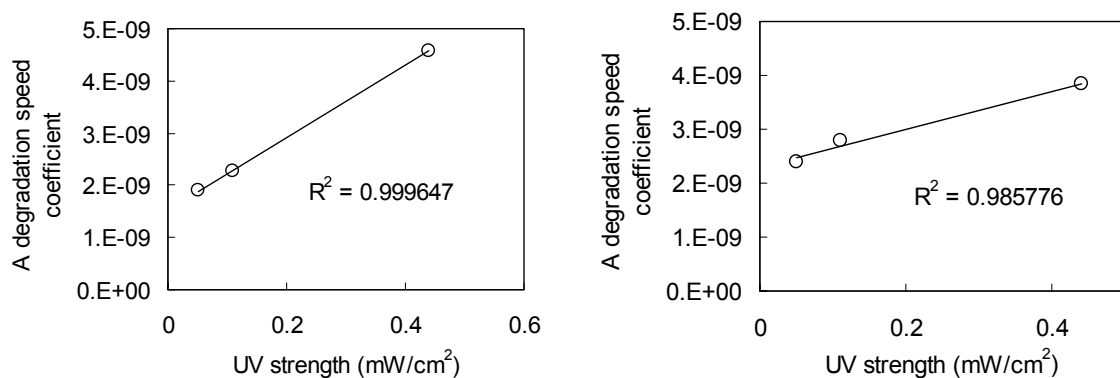


Fig. 41. 単純ランダム分解解析(紫外線強度と分解速度定数のプロットの関係)

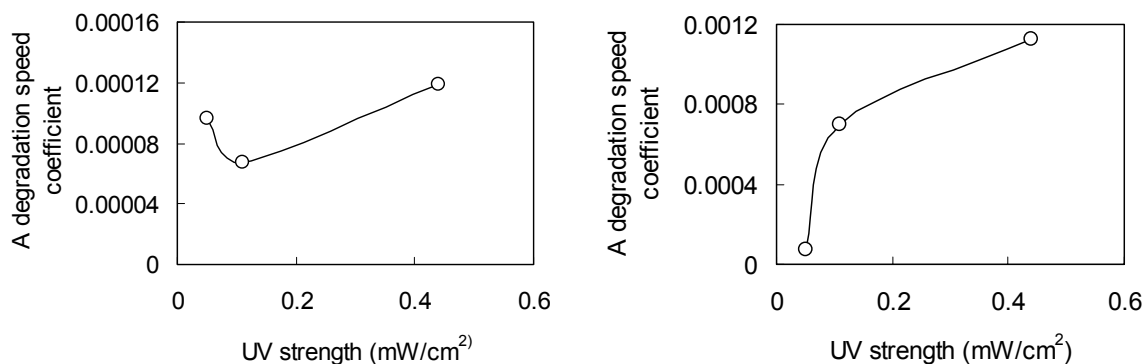


Fig. 42. 自己触媒的ランダム分解解析(紫外線強度と分解速度定数のプロットの関係)

5-6 章まとめ

単純ランダム分解と自己触媒的ランダム分解反応の動力学解析評価を行った結果、プロットの直線性という評価基準からは、いずれの機構でもその可能性が示唆された。しかし、 M_n および M_w の間の算出された見かけの反応速度定数の絶対値の違い、および紫外線強度の変化に対する反応速度定数の変化挙動から、UV-C による PLLA の光劣化は単純ランダム分解反応で進行していると判断される。

第6章 ラセミ化位置の特定

6-1 目的

第5章で、UV-CによるPLLAの光劣化は、同時にラセミ化を引き起こす事を確認した。このラセミ化の進行する位置を確認するために、tacticity解析を行った。これにより、ラセミ化が分子鎖状のどのような位置で起きるのか、なぜ、光劣化反応と関係しているのかを解明する。tacticity解析は、モノマーユニットの並びをNMRのピークから読み解く手法であり、ポリ乳酸では乳酸ユニット数4個の並びを解析するTetrad解析法^{51,52,53}と乳酸ユニット数6個の並びを解析するHexad解析法^{54,55,56}、が主に用いられており、今回は、より詳細な解析のためHexad解析法を用いた。この時、比較として、熱劣化PLLAと加水分解PLLAの解析も行った。

6-2 基準サンプル

Tacticity解析の基準サンプルとして、Table 12に示すPLLA、PDLA、PDLLA、PLA oligomerの4種類を用意した。PLLAは第

Table 12. Tacticity 解析用、基準サンプル

Sample Name	Mn	Mw	D unit (%)	L unit (%)
PLLA	39000	71000	1.6	98.4
PDLA	23000	47000	100.0	0.0
PDLLA	12000	26000	50.6	49.4
PLA oligomer	830	1600	49.5	50.5

3章のUV-C照射試験用に用意したサンプル(Mn=39000、Mw=71000、光学純度=96.9%)を用いた。PDLAはD-ユニットの光学純度100%で、分子量はMn=2300、Mw=4700(PLLAのUCM換算法より)の武蔵野化学研究所製樹脂を用いた。PDLLAは、L-ラクチドとD-ラクチドとの開環共重合によって合成した。分子量Mn=12000、Mw=26000で、L-ユニットとD-ユニット含量がおよそ1:1(光学純度0%)のランダム共重合体であり、L,LおよびD,Dの様な同じ光学異性体のユニットが二つ連なる単位を最小単位として構成された共重合体である。PLA oligomerは、L-乳酸とD-乳酸との脱水

重縮合によって合成された共重合体である。Mn=830、Mw=1600 で、光学純度 0%の完全ランダム共重合体である。PDLLA と PLA oligomer の重合方法の詳細を次に示す。

6-2-1 PDLLA の重合

D 乳酸と L 乳酸が 1:1 の DL-lactic acid(90%濃度 Wako 製)300g を 300mL 容量のセパラブルフラスコに加えた。これを 100 ~ 20mmHg の減圧下で攪拌しながら 120 に加熱し、脱水重縮合を行った。脱水量が少なくなるに従って 180 まで温度を徐々に上昇させて脱水縮合を行った。その後、tin 2-ethylhexanoic acid を 10,000ppm 添加し、10mmHg 下で攪拌しながら 200 ~ 210 で加熱して揮発性物質を粗ラクチドとして回収した。回収した粗ラクチドはトルエンを溶剤として再結晶化法により精製を行った。この方法により、D/L-ラクチド (D,D-ラクチドと L,L-ラクチドの 1 : 1 モノマーコンプレックス) を単離した。精製 D/L-ラクチドを窒素雰囲気下で 120 溶解させた後、液体窒素での急冷処理をした。この処理を 3 回繰り返した後、tin 2-ethylhexanoic acid を 1mM 添加し、120 で 1 時間、窒素雰囲気下で開環重合を行った。開環重合で得られた PDLLA は 6wt/v% で CHCl₃ に溶解し、大量のメタノール中に沈殿して精製を行った。この精製 PDLLA を tacticity 解析のサンプルとして用いた。

6-2-2 PLA オリゴマーの重合

D 乳酸と L 乳酸が 1:1 の DL-lactic acid(90%濃度 Wako 製)300g を 300mL 容量のセパラブルフラスコに加えた。これを 100 ~ 20mmHg 下で攪拌しながら 120 で加熱し、脱水重縮合を行った。脱水反応が検知できなくなるまで、250 まで温度を上昇させて脱水縮合による直接重合を行った。これにより得られた PLA oligomer を tacticity 解析のサンプルとして用いた。

6-3 分析方法 (^{13}C -NMR 測定)

CDCl_3 (Wako 製) を溶媒として、サンプルを 10wt/v% で溶解させた。これらのサンプルを NMR 測定管に入れ、JEOL 製 NMR 装置 : JNM-ECA 500MHz で、40 °C でスキャン回数 10000 回の条件で測定を行った。

6-4 Tacticity 解析

6-4-1 評価方法 (PDLLA の Hexad 解析)

一般に tacticity 解析は、重合体の構造解析に用いられており、ポリ乳酸の場合、L,L-ラクチドと D,D-ラクチドを共重合した際に、L,L - ユニットと D,D-ユニットがどのような連鎖分布で存在しているかを統計的に評価するために用いられてきた。Fig. 43 に PDLLA の ^{13}C -NMR 上のカルボニル炭素シグナルの Hexad 解析結果を示す。この結果は文献値^{57,58,59} とほぼ一致している。また、この評価には注意する点があり、Fig. 43 の表記では L-unit を基準とした場合を示しているが、逆に D-unit を基準とした場合では、L と D の表記が逆転する。一般に、六連子の内部に D - ユニットが存在する場合 (LLDDLL など) は、基準となる LLLLLL のピークより高磁場側でピークが観測されるが、LLLLLD や DLLLLL の様に六連子の端に D - ユニットが存在した場合、基準となる LLLLLL 連鎖のピークよりも低磁場側にピークが現れる。

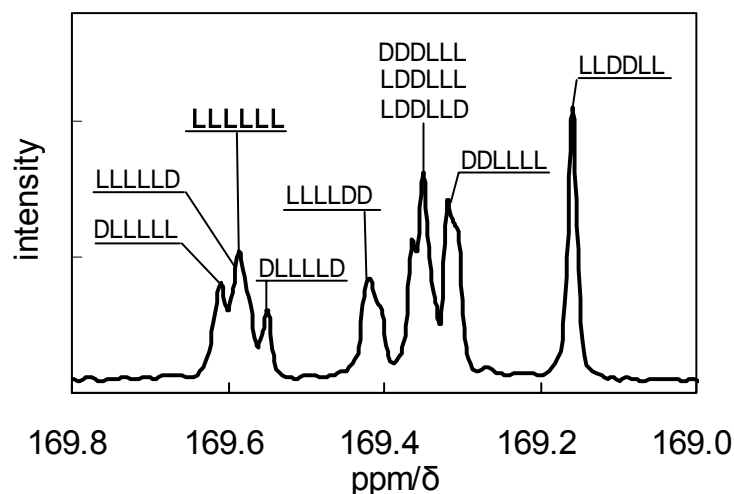


Fig. 43. PDLLA の Hexad 解析結果

6-4-2 評価方法 (Hartree-Fock 法解析)

乳酸の六量体について、 ^{13}C -NMR 上で予測されるカルボニル基のシグナル位置を Hartree-Fock 法 (Wavefunction, Inc.社 Spartan '06) を用いて算出した結果を Table 13 に示す。Table 13 では LLLLLL の並びを基準として比較し、ピークが低磁場側へシフトした場合は「+」、高磁場側へシフトした場合は「-」で示している。Table 13 の結果より、COOH 基末端、OH 基末端のそれぞれでラセミ化した場合、どちらも LLLLLL 基準ピークより低磁場側でピークが現れるという結果になり、Fig. 43 と同様の結果が確認された。よって、LLLLLL のシグナルを基準として、低磁場側に現れるシグナルを分子末端でラセミ化したユニットを含む連鎖を強く反映するシグナル、一方、高磁場側に現れるシグナルを分子内部で生じたラセミ化をより強く反映するシグナルと判断できる。

Table 13. 乳酸オリゴマー-6 量体の Hartree-Fock 法解析結果

	LLLLLL	DLLLLL (OH基側)		LLLLLD (COOH基側)	
C=O基(OH基側)	172.62	174.21	+	172.76	+
C=O基(COOH基側)	164.23	165.61	+	165.44	+

6-4-3 評価方法 (PDLLA と PLA oligomer の Hexad 解析比較)

PDLLA では分子末端と分子内部でのラセミ化の違いについて判断が可能である事が分かった。しかし、PDLLA では2ユニット毎の tacticity 変化を観ているが、UV-C による PLLA の光劣化は1ユニット毎で tacticity 変化が起きていると推測される。そこで、1ユニット毎の tacticity 変化でも PDLLA と同様に評価が可能であるかを調べるために、完全ランダムポリマーである PLA oligomer を PDLLA と比較した。この結果を Fig. 44 に示す。結果として、PLA ランダムオリゴマーは、カルボニル炭素のシグナルとして、ブロードなピークを示し、PDLLA には存在しない多様な連鎖環境が PLA オリゴマー内には存在することを示している。これは、サンプルが低分子 ($M_n=830$) のため、極めて低分子量の成分の分子末端の影響なども考えられる。しかしながら、得られたピークは 169.6ppm 付近、169.5 - 169.2ppm、および 169.2 - 169.1ppm の三つの範囲に分割可能であり、これは、全体的に PDLLA と類似したと領域に分布しているとみなされる。従って、PDLLA と同様にラセミ化位置を反映した結果であると考えられる。よって、Hexad 解析によるラセミ化の評価方法として、LLLLLL 基準ピークより高磁場側での新たなピークが検出された場合は分子内部でのラセミ化を反映するものと判断し、一方、低磁場側で新たなピークが検出された場合は分子末端でのラセミ化を相対的に強く反映するものと判断される。

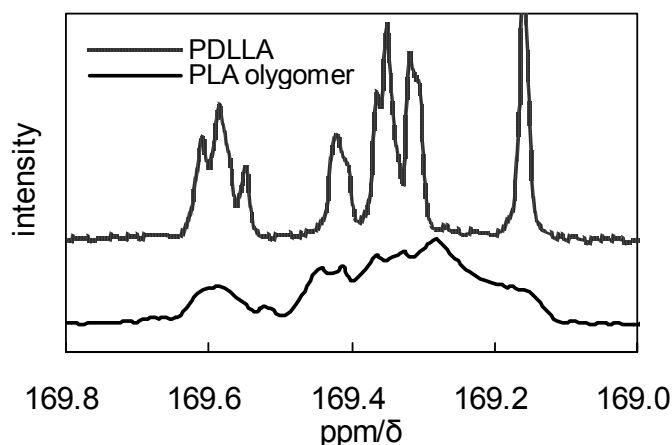


Fig. 44. PDLLA の Hexad 解析結果

6-4-4 PLLA (PDLA) の Hexad 解析 (基準ピーク)

PLLA の初期サンプルの Hexad 解析結果を Fig. 45 に示す。ここでは、3 回測定した結果をそれぞれ示している。Fig. 45 の左図では分子末端、右図では分子内部のラセミ化の情報を示している。ここで、右図は左図に対して 20 倍の拡大されている。その理由は、同じ回数のラセミ化が進行した場合、分子末端で起こった場合、新たに生じるピークは、DLLLLL と LLLLLD の二つに限定されるのに対して、分子内部で起こった場合は、連鎖上に並ぶ炭素数に依存する様々な配列を反映してピーク位置が分散し、相対的に個々のピーク強度が低下することが予測されるためである。

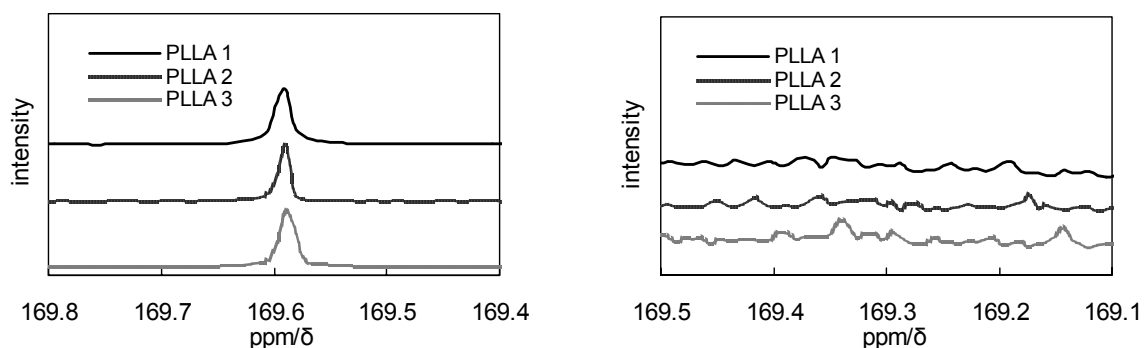


Fig. 45. 初期 PLLA の ^{13}C -NMR 測定による C=O 基 (左 = 分子末端、右 = 分子内部)

評価方法 で述べた、L-unit が多く含まれる場合と、D-unit が多く含まれる場合では、L と D の表記が逆転するだけでピーク的位置に変化がなく、高い光学純度を持つ PLLA と PDLA はほぼ同じピークになると考えられる。そこで、PLLA と PDLA のカルボニル炭素の ^{13}C -NMR 解析結果を Fig. 46 に示す。その結果、PLLA と PDLA とともに同様のスペクトルが得られた。

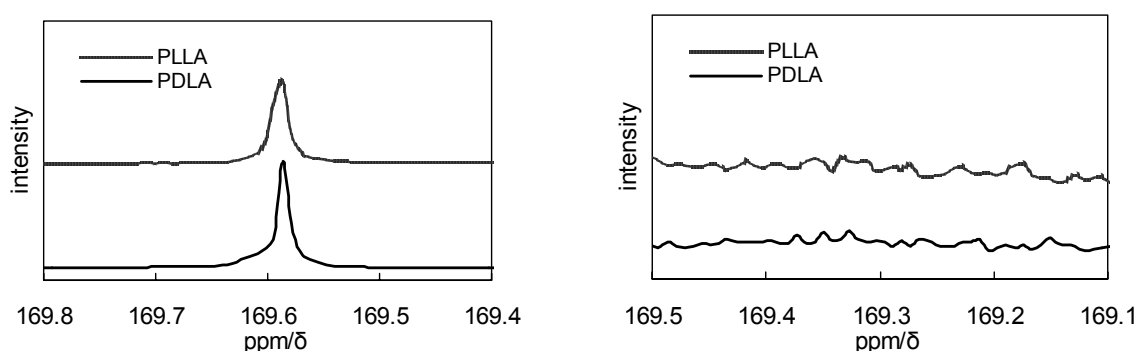


Fig. 46. PLLA と PDLA の C=O 基周辺の ^{13}C -NMR 測定

6-5 Tacticity 解析用サンプル調製

6-5-1 PLLA の加熱処理と加水分解処理比較サンプル

光分解に伴う Tacticity 変化の比較参照サンプルとして、PLLA の加水分解処理サンプルと加熱処理サンプルを用意した。調製方法を Fig. 47 に示す。加水分解および熱処理に用いた PLLA サンプルは光分解試験と同じものを使用した。加熱分解は封管中 200 で 2 時間毎の間隔、また、加水分解はオートクレーブ中 120 で 30 分毎の間隔でサンプリングを行った。それぞれ得られたサンプルの分子量と光学純度を Table 14~15 に示す。

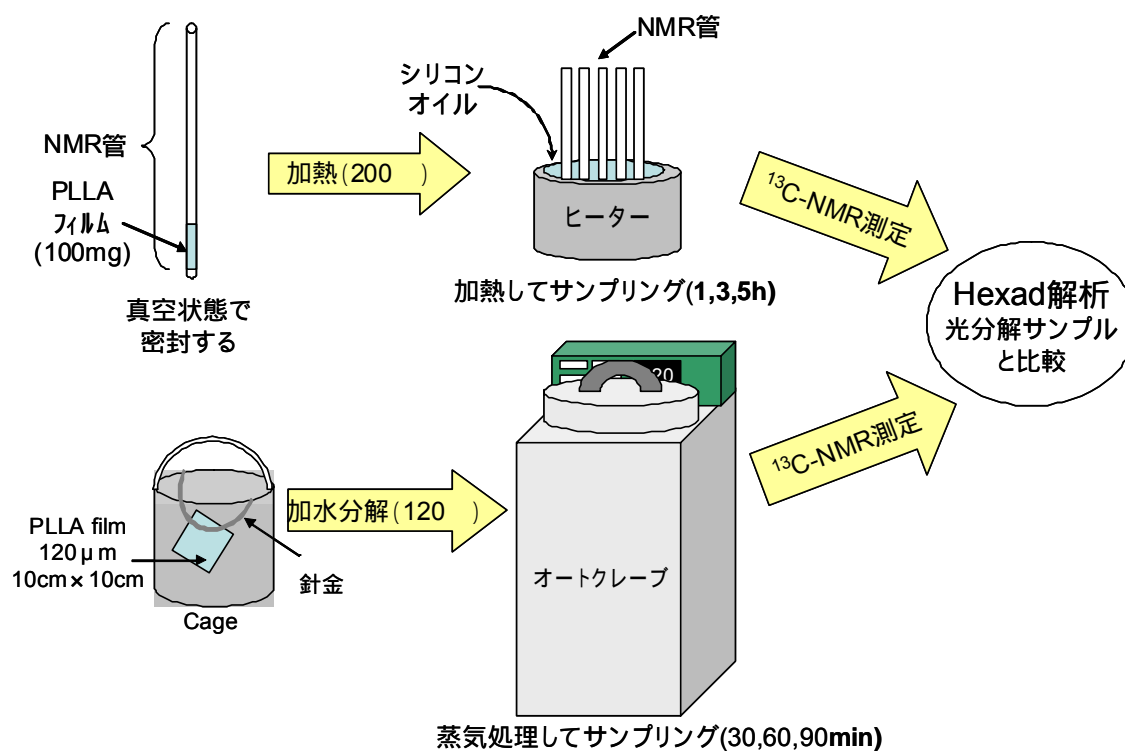


Fig. 47. PLLA の加熱処理と加水分解処理

Table 14. 加水分解 PLLA サンプルの分子量と光学純度

Time(min)	Mn	Mw	Mw/Mn	Optical purity (%)
0	39000	71000	1.82	96.9(±0.2)
30	27000	51000	1.89	96.6(±0.1)
60	19000	39000	2.05	97.1(±0.2)
90	13000	27000	2.08	97.0(±0.1)

Table 15. 加熱処理 PLLA サンプルの分子量と光学純度

Time(hour)	Mn	Mw	Mw/Mn	Optical purity (%)
0	39000	71000	1.82	96.9(±0.2)
1	28000	55000	1.96	96.3(±0.1)
3	17000	38000	2.24	96.2(±0.2)
5	12000	28000	2.33	95.8(±0.3)

6-5-2 サンプルの選定

光分解、加熱処理、および加水分解の比較サンプルとして、初期の PLLA サンプル ($M_n=39000$, $M_w=71000$) から、それぞれの処理によって同じ程度の分子量まで分解が進行したサンプル ($M_n=12000 \sim 13000$, $M_w=27000 \sim 28000$) を選定した。オリジナルと光分解、加熱分解、および加水分解処理後のサンプルの分子量及び光学純度を Table 16 に示す。処理後の分子量は全ての分解サンプルで同じ程度だが、光学純度については、標準偏差 (SD) 値以上の有意の違いが確認された。加水分解処理では光学純度の変化は殆どなかったが、光分解と加熱分解後は、確実に光学純度が低下した。これらのサンプルを用いて ^{13}C -NMR 測定を行い、tacticity 解析を行った。

Table 16. Tacticity 解析用サンプルまとめ (分子量と光学純度) . 括弧内は SD 値

Processing	Mn	Mw	Mw/Mn	Optical purity (%)
Initial	39000	71000	1.8	96.9(±0.2)
Photolysis	13000	27000	2.1	96.2(±0.1)
Hydrolysis	13000	27000	2.1	97.0(±0.1)
Pyrolysis	12000	28000	2.3	95.8(±0.3)

6-6 Tacticity 比較解析結果

UV-C 照射処理、加水分解処理、および加熱処理を加えた PLLA の tacticity 解析の結果を Fig. 48 に示す。ここで、サンプル濃度は一定であり、分子内部の変化を拡大した Fig. 48(右図)のシグナル強度は、分子末端の変化を反映する Fig. 48(左図)に対して 20 倍の拡大率で示されている。Fig. 48(左図)の結果より、光分解した PLLA サンプルのみが、LLLLLL のシグナルよりも低磁場側に新たなシヨルダーが明確に見出された。これは、分子末端 (COOH 基末端及び / 又は OH 基末端) でのラセミ化が起こったということを示している。また、Fig. 48(右図)では、分子内部でのラセミ化による特徴的なシグナルを示す熱分解サンプルと比べると、光分解

サンプルのスペクトルには、明確なラセミ化連鎖に基づくピークはわずかに示唆されるにすぎなかった。加水分解処理サンプルでは、内部でのラセミ化を示唆するシグナルはほとんど見出されなかった。以上の結果から、加水分解処理ではラセミ化はほとんど進行せず、加熱処理では分子内部でのラセミ化が顕著に進行する。一方、光分解処理では、分子末端において優先的にラセミ化が進行しているということが結論される。

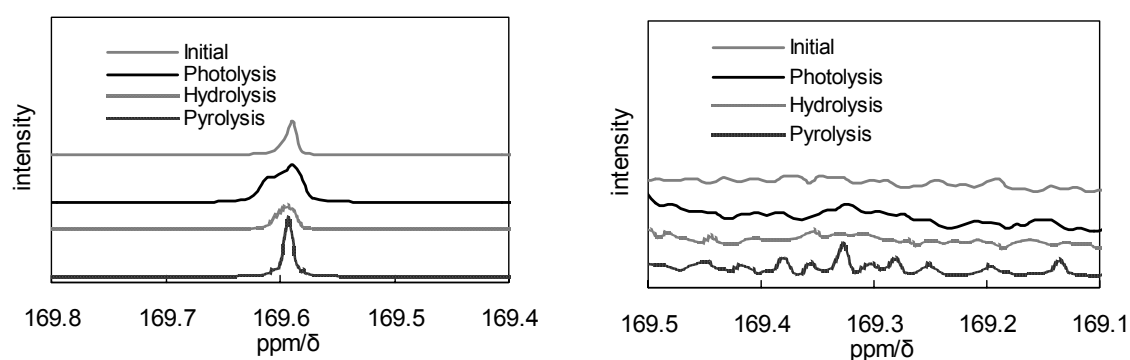


Fig. 48. PLLA 各処理の C=O 基の ^{13}C -NMR 測定 (左 = 分子末端、右 = 分子内部)

6-7 実験結果

各処理における ^{13}C -NMR スペクトルの時間変化を Fig. 49 ~ 51 に示す。UV-C 照射処理サンプルの結果を Fig. 49 に、加水分解処理サンプルの結果を Fig. 50 に、加熱処理サンプルの結果を Fig. 51 に示す。

6-7-1 UV-C 照射処理での ^{13}C -NMR スペクトルの時間変化

UV-C を 1、3、5 日間照射した結果、分子量が大きく低下し、そのためピークがブロードに変化していった。しかし、明らかにラセミ化は進行し、分子末端ラセミ化に基づく

低磁場側のピークが LLLLLL 基準ピークに対して大きくなっていった。一方、分子

内部でのラセミ化を示す高磁場側のピークは5日後でも現れていない。このことから、UV-C による PLLA の光劣化は、分子内部より分子末端で優先的にラセミ化を引き起こす事がより明らかとなった。

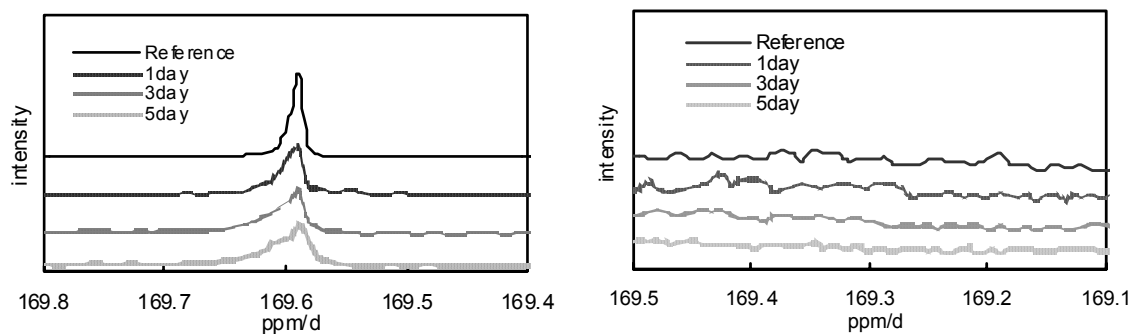


Fig. 49. 光分解 PLLA の C=O 基の ^{13}C -NMR 測定 (左 = 分子末端、右 = 分子内部)

6-7-2 加水分解処理での ^{13}C -NMR スペクトルの時間変化

加水分解を 30、60、90 分行った結果、ラセミ化は起こらず、 ^{13}C -NMR スペクトルのカルボニル炭素ピークにおいて、分子末端でも分子内部でもラセミ化に関する変化は現れなかった。しかし、LLLLL 基準ピークがブロードに変化した。これは加水分解により新たに生成した分子末端 OH 基と COOH 基の影響がピークに現れたと予測される。

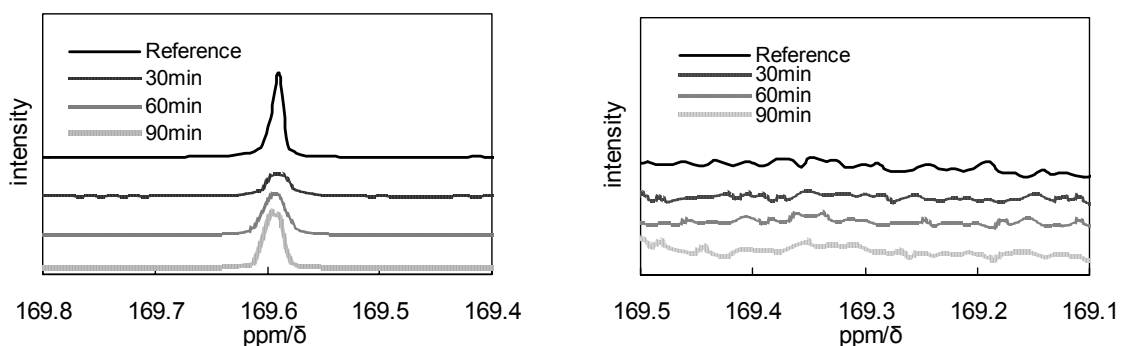


Fig. 50. 加水分解 PLLA の C=O 基の ^{13}C -NMR 測定 (左 = 分子末端、右 = 分子内部)

6-7-3 加熱処理での¹³C-NMR スペクトルの時間変化

200 °Cでの加熱処理を1、3、5時間処理した結果、分子末端でのラセミ化を示すピークは確認されなかった。一方、分子内部でのラセミ化を示すピークは、1時間処理サンプルからも明確に確認出来た。これらの結果から、加熱処理における劣化では、分子末端より分子内部で顕著にラセミ化が起こる事がより明らかとなった。

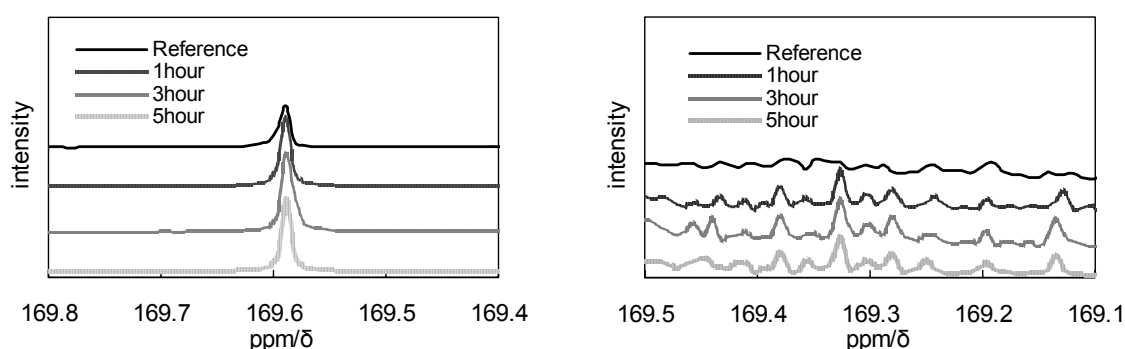


Fig. 51. 熱分解 PLLA の¹³C-NMR 測定による C=O 基 (左 = 分子末端、右 = 分子内部)

6-8 各処理での PLLA のラセミ化部位の分布

UV-C 照射、加水分解、および加熱処理によるラセミ化部位の分布を Fig. 52 ~ 54 に示す。分布の評価は、各処理でのラセミ化が起こった位置の分布と、各処理でのラセミ化したユニット (D ユニット) の増加量を比較評価した。ラセミ化位置の分布は tacticity 解析の結果から、ラセミ化 (D ユニット) 量の増加については、加水分解の後に HPLC (光学分割カラム (三菱化学製 MCL-GEL CRS10W)) による測定結果から評価した。用いたオリジナルの PLLA は、わずかではあるが、初期の状態から既に 1.5% の D-ユニットを含んでいた。しかし 1.5% という値は NMR の分析精度以下であるため、上記のオリジナル PLLA の¹³C-NMR スペクトルからは、分子末端あるいは分子内のどちらに分布するかは判定不能である。

6-8-1 UV-C 照射処理

Fig. 49 に示したように、 ^{13}C -NMR 測定の結果、UV-C 照射処理において、分子内部での D-ユニット増加に伴う変化は一切無い。一方、分子末端で D-ユニットの生成は照射時間とともに増加していった。

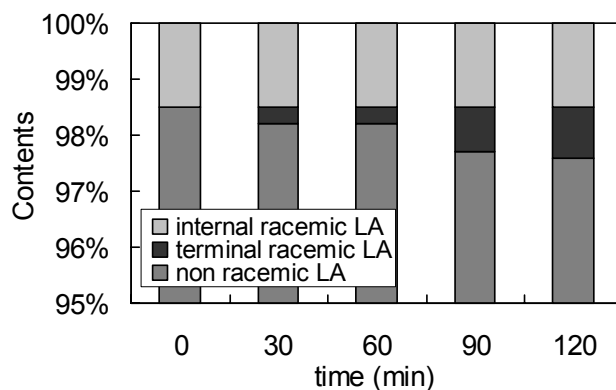


Fig. 52. UV-C 照射処理によるラセミ化部位の変化

6-8-2 加水分解処理

加水分解処理の結果、分子内部でもおよび分子末端でもラセミ化に基づく、新たな ^{13}C -NMR 上のピークは観測されなかった。これは PLLA の加水分解ではラセミ化が起こらない事と一致している。

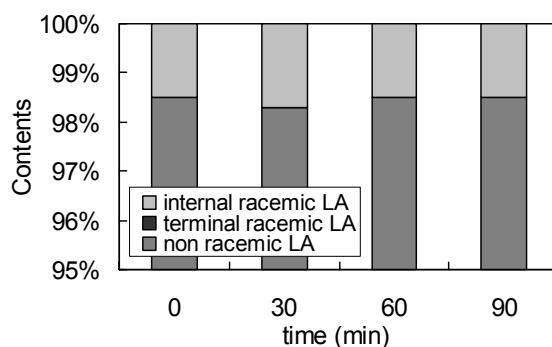


Fig. 53. 加水分解処理によるラセミ化部位変化

6-8-3 加熱処理

200 での加熱処理に伴い、基準の LLLLLL ピークよりも高磁場側に新たなピークが多数生成し、それらが増加していく傾向が確認されたため、HPLC 測定で確認された新たな D-ユニットの生成は、分子内部でのラセミ化を主に反映したものと考えられる。その一方、分子末端での D-ユニット量は ^{13}C -NMR からは顕著には確認されなかった。これらの結果は、UV-C 照射の結果とは全く逆の結果である。これにより UV-C-照射では熱劣化とは異なったメカニズムでラセミ化が進行していると考えられる。

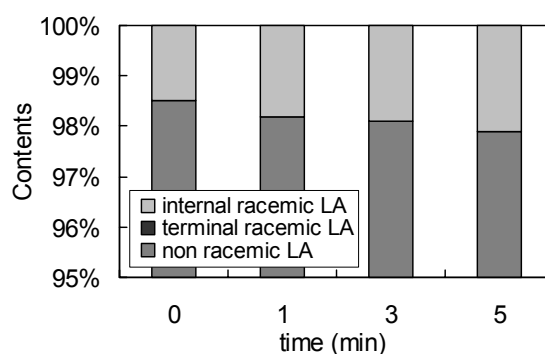


Fig. 54. 加熱処理によるラセミ化部位の変化

6-8-4 まとめ

各処理での分解でラセミ化の傾向が異なる理由は、分解メカニズムの違いに依るものと考えられる。例えば、PLLA の UV-C 処理の場合、単純ランダム反応で分解が進行する。そして、加水分解処理の場合は、水分がエステル結合を攻撃し、末端のカルボキシル基がそれを触媒する自己触媒的ランダム反応で分解が進行する。さらに、加熱処理の場合は、エステル - ヘミアセタール互変異性化反応によりラセミ化が進行し、分子鎖自身の分解は、 β -脱離反応や分子内 / 分子間エステル交換反応、あるいは触媒存在下での分子末端からのアンジッピング反応などで分解が進行す

る。これらの異なるラセミ化および分解メカニズムが、異なるラセミ化傾向として現れたと考えられる。

6-9 章まとめ

Tacticity 解析で PLLA の光劣化の評価を試みた。従来報告されてきた L,L-ラクチドと D,D-ラクチドの共重合の tacticity 解析結果と、半経験的分子軌道法 (Hartree-Fock 法) による理論解析から、ラセミ化の起こる部位を分子内部と分子末端の二つに分けて分析できることを明らかにした。

UV-C 照射処理の特性を明らかとするために、比較として加水分解処理と加熱処理 PLLA も tacticity 解析を行った。解析の結果、UV-C 照射処理 PLLA では分子内部より分子末端で優先的にラセミ化が起こる事が明らかとなった。一方、加熱処理では分子末端より分子内部で優先的にラセミ化が起き、加水分解処理では、分子内部でも分子末端でもラセミ化を示すピークは現れなかった。これらの結果は、経時変化で ^{13}C -NMR 解析を行った結果、さらに明確となった。これにより、光劣化は熱分解や加水分解とは異なる分解機構で進行し、光劣化が分子末端にラセミ化を引き起こすことが明らかとなった。言い換えれば、光分解反応そのものがその解裂部位でラセミ化を引き起こすと推測される。

第7章 分解生成物の分析

7-1 目的

これまで、光劣化について、複数の段階を経て分解が進む事や、単純ランダム分解で促進する事、ラセミ化が分子末端で起こる事が明らかとなった。ここで分解反応機構を解明するためには、さらに分解生成物の特定が必要である。そこで、UV-C 照射 1~3 日のサンプルを用い、 $^1\text{H-NMR}$ や $^{13}\text{C-NMR}$ 、HPLC を用いて分解生成物の分析を行った。

また、PLLA の光劣化の分解反応機構として、従来から説明されてきた Norrish 型の反応機構で進行する場合、アクリル酸またはアクリル末端基の生成が予測されるため、この確認を行った。さらに、分解生成物を確認するために、モデル反応として、PLLA のモノマーである L-乳酸に UV- を照射し、その分解生成物の確認も行った。また PLLA の分子末端モデルの吸収スペクトルとして、L-乳酸の吸収スペクトルの評価を行った。

7-2 分析方法

7-2-1 $^1\text{H-NMR}$ 測定

分解生成物を明らかにするため、UV-C 照射 PLLA を $^1\text{H-NMR}$ により分析を行った。分析方法は、 CDCl_3 (Wako 製) を溶媒として、サンプルを 1wt/v% で溶解させた。これらのサンプルを 500MHz NMR (JEOL Ltd., JNM-ECA) を用いて測定した。

7-2-2 $^{13}\text{C-NMR}$ 測定

第6章の6-3を参照

7-2-3 有機物測定(HPLC 測定)

分解生成物の測定方法は、10mg のサンプルを 25% アンモニア水(Wako 製)2ml に加え、室温で一晩かけてモノマー単位まで加水分解させる。分解サンプルはエバポレーターで脱アンモニアを行い、0.1wt/v%となる様に蒸留水で希釈し HPLC 分析用サンプルとする。HPLC 分析は UV 検出器を備えた SPD-10A VP(島津製作所製)と LC-10A(島津製作所製)、カラムには光学分割用のカラム MCL GEL CRS10W(三菱化学製)を用いた。測定条件は温度 30、移動相を 2mM-CuSO₄、流量 0.5mL/min で測定を行った。

7-2-4 光学純度測定(HPLC 測定)

光学純度の解析については 4-2-3 を参照

7-2-4 分光光度測定

サンプルは、L-乳酸と比較用の PLLA フィルム(120μm)を用い、測定は分光光度計(日立製 F-4500/U-3310)により行った。PLLA フィルムの場合は、セル長 1cm の石英セルに適切なサイズにカットした物を入れ、Reference に空の石英セルを設置し、測定した。乳酸の測定の場合は、蒸留水で希釈し、濃度を 0.1%に調製し、石英セルに入れ、Reference に蒸留水を設置し、200~600nm の範囲で吸収スペクトルを測定した。

7-3 分析結果

7-3-1 ¹H-NMR 測定

Fig. 56 と 57 に、0~3 日での UV-C 照射サンプルおよび UV-C 照射 3 日目のサンプルの ¹H-NMR 解析結果と分解生成物の予測結果を示す。初期には PLLA のメチル基(a)とメチン基(b)水素に由来するピークのみだったが、紫外線照射後は分解生成物

由来の新たなピーク(c) ~ (r)が確認された。これら新たなピークについて分解生成物候補を Fig. 57 中に示した。分解生成物候補の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルと照合した結果、実際に可能性のある生成物として、乳酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸およびギ酸エチルが特定された。そして、ピークは小さいが、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドの可能性も示唆された。

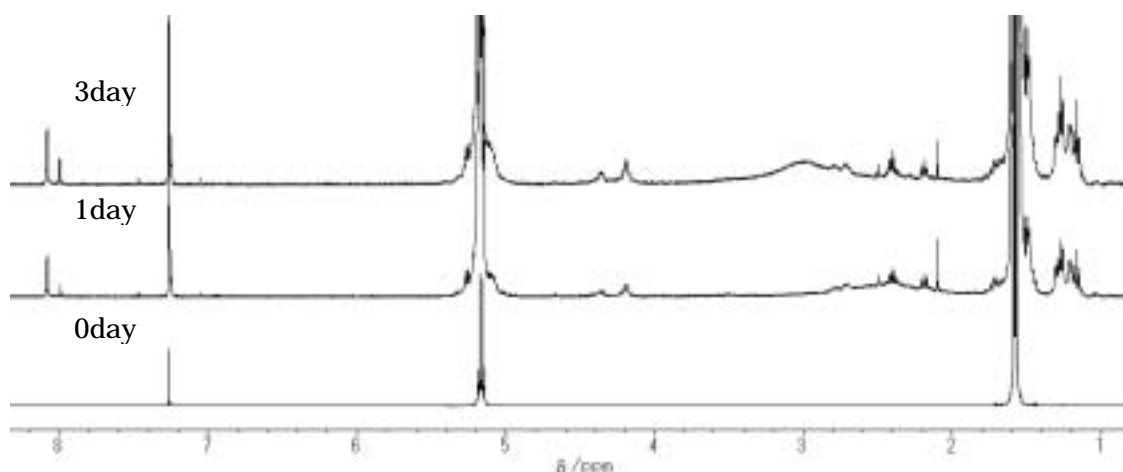


Fig. 56. UV-C 照射 0~3 日の PLLA サンプルの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

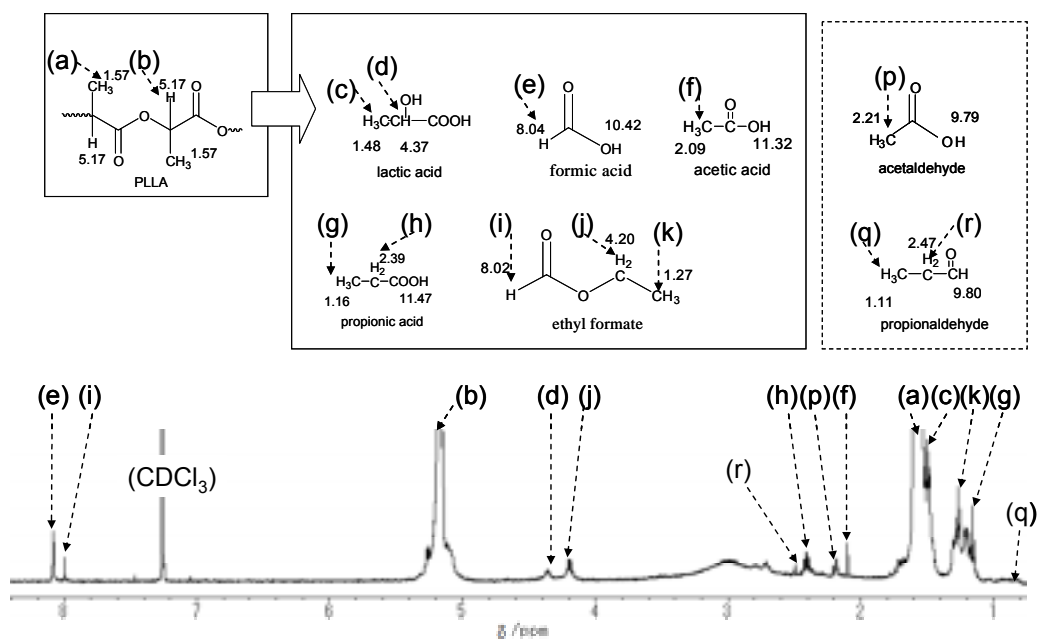


Fig. 57. UV-C 照射 3 日目の PLLA サンプルの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルと予想される分解生成物

7 3-2 ^{13}C -NMR 測定

Fig. 58 と 59 に、0~3 日での UV-C 照射サンプルと UV-C 照射 3 日目のサンプルの ^{13}C -NMR 解析結果と分解生成物の予測結果を示す。結果として、乳酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸およびギ酸エチルの存在が ^{13}C -NMR でも確認された。しかし、アセトアルデヒドとプロピオンアルデヒドについては確認されなかった。

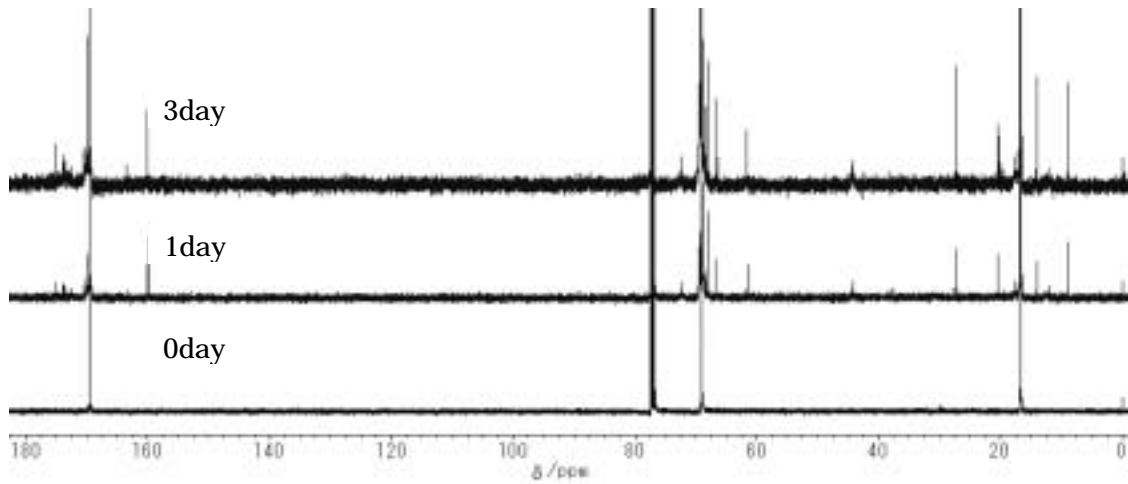


Fig. 58. UV-C 照射 0~3 日の PLLA サンプルの ^{13}C -NMR スペクトル

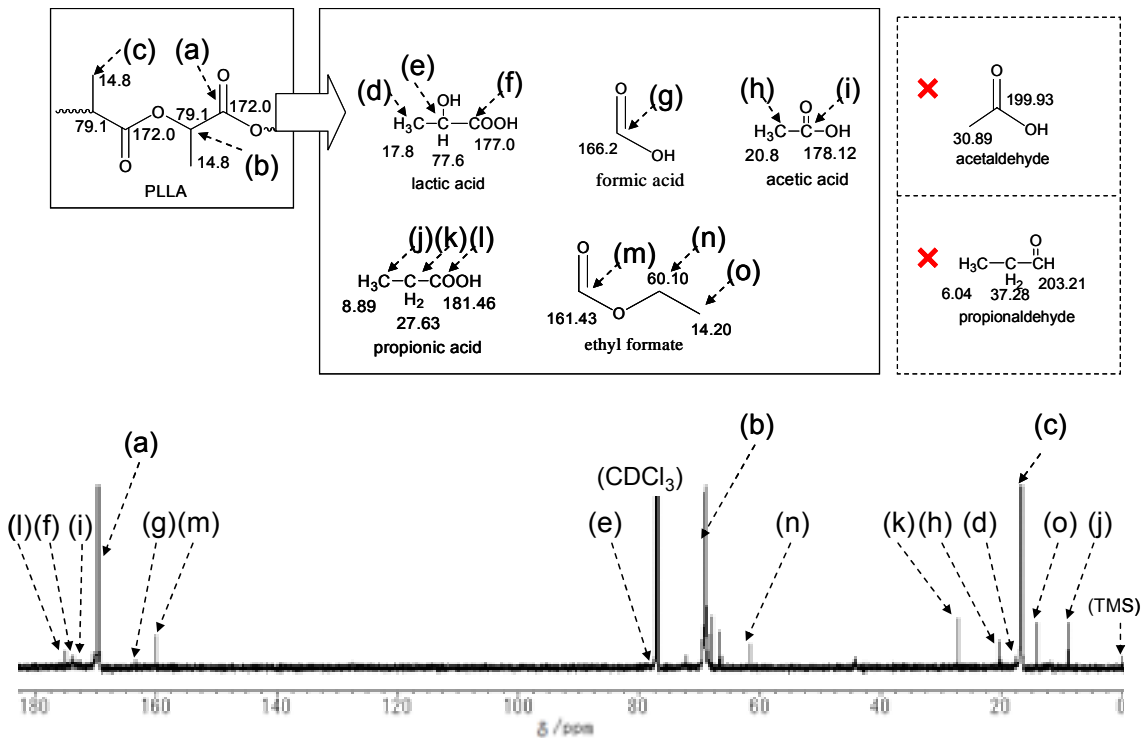


Fig. 59. UV-C 照射 3 日目の PLLA の ^{13}C -NMR スペクトルと予想される分解生成物

7-3-3 HPLC 測定

Fig. 60 に、UV-C 照射 3 日目の PLLA サンプルの HPLC 測定による分解生成物の分析結果を示す。 $^1\text{H-NMR}$ と $^{13}\text{C-NMR}$ の結果と同様に、乳酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ギ酸エチルの存在が HPLC 測定でも確認された。

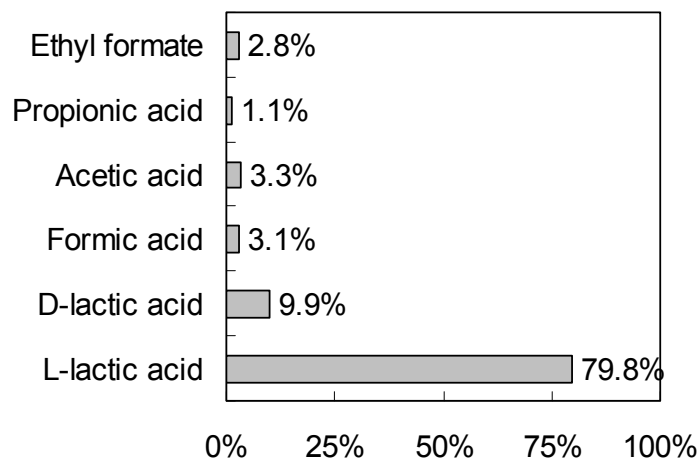


Fig. 60. UV-C 照射 3 日目 PLLA サンプルの HPLC 測定による分解生成物

7-4 アクリル基の確認

既往の研究では、PLLA の光分解は Norrish 型反応で進行すると説明されてきた。Norrish 型反応は、まずカルボニル基が光照射を受けて活性化され、疑似 6 員環構造の遷移状態を経てカルボニル酸素が 位炭素上の水素を引き抜いて 2 個のラジカルを生成^{60,61}、つづいて、位と位の C-C 結合がラジカル的に開裂し、エノールとオレフィンに変わる反応である。この過程で、アクリル基末端やアクリル酸が生成される。この反応を確認するため、 $^1\text{H-}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ でアクリル基末端またはアクリル酸の生成の有無を確認した。

7-4-1 ¹H-NMR 測定

参考としてアクリル酸の ¹H-NMR スペクトルを Fig. 61 に示す。これに対して、UV-C 照射 3 日目の PLLA サンプルの ¹H-NMR 測定結果(7-3 参照)の 5.8~6.6ppm の範囲を拡大した結果を Fig. 62 に示す。その結果、Fig. 58 のスペクトル中にはアクリル酸またはアクリル基の水素に帰属されるピークは確認されなかった。これにより、UV-C による PLLA の光劣化は Norrish 型の分解反応機構で説明することは難しい。一方、Norrish 型反応は、カルボニル基が光照射を受けて活性化し、カルボニル炭素と 位の炭素又は酸素原子との結合がホモ開裂して 2 個のラジカルを生成する反応である。結果として、ギ酸やギ酸エステル、あるいはアルデヒド類の生成が予測される。上述した光分解生成物の NMR 解析の結果はこのことを支持している。

以上の結果から、PLLA の光分解は、Norrish 型反応より、Norrish 型反応が優先的に進行していると考えられる。

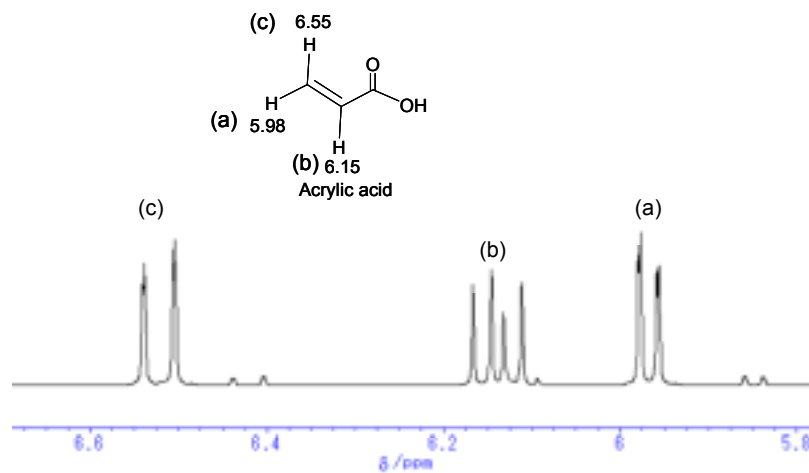


Fig. 61. ¹H-NMR でのアクリル酸標準ピーク

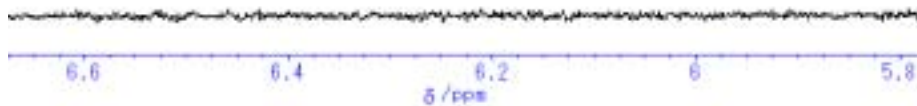


Fig. 62. UV-C 照射 PLLA(3day)の ^1H -NMR 測定結果 (5.8~6.6 /ppm)

7-4-2 ^{13}C -NMR 測定

^1H -NMR 測定結果では、PLLA の光分解生成物中にアクリル酸またはアクリル基の存在は確認されなかった。これについて、 ^{13}C -NMR でも評価を行った。参考としてアクリル酸の ^{13}C -NMR ピークを Fig. 63 に示す。これに対して、UV-C 照射 3 日目の PLLA サンプルの ^{13}C -NMR 測定結果 (7-4 参照) の 120~180ppm の範囲を拡大した結果を Fig. 64 に示す。ここでも、Fig. 63 に示す様な、アクリル酸またはアクリル基を示すピークは確認されなかった。この結果からも、UV-C による PLLA の光劣化は Norrish 型の分解反応機構より、Norrish 型の分解反応機構が優先的であると考えられる。

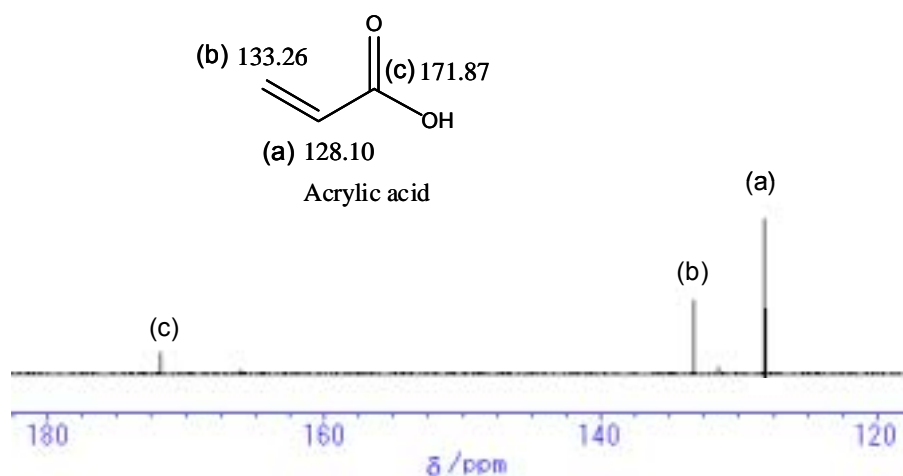


Fig. 63. ^{13}C -NMR でのアクリル酸標準ピーク

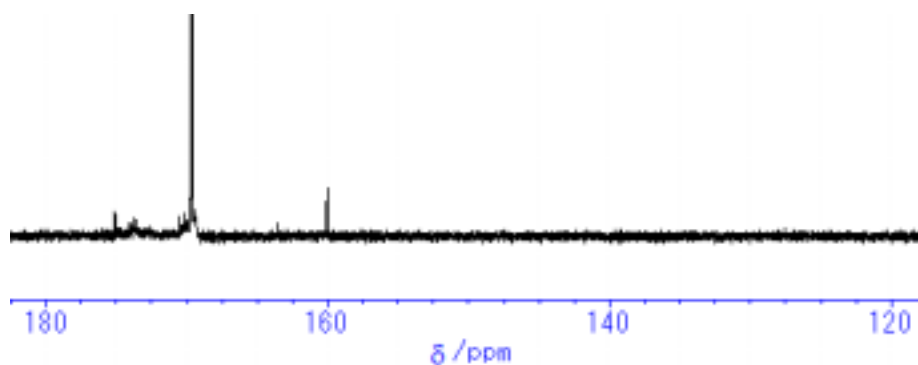


Fig. 64. UV-C 照射 PLLA(3day) 120~180 /ppm (¹³C-NMR)

7-5 UV-C による乳酸の分解生成物

UV-C 照射による二次分解生成物を確認するために、乳酸の光分解生成物を確認した。実験方法は、PLLA への UV-C 照射と同様の手順で行い、分析方法は、¹H-NMR、¹³C-NMR、HPLC 測定で分解生成物の確認を行った。また、光学分割カラムを備えた HPLC を用いて分解生成物を分離確認した。さらに HPLC により光学純度の変化を調べた。

7-5-1 実験方法

光学純度 98.5% で濃度 90% の L-乳酸(武蔵野化学研究所製)2ml を石英製 NMR 管に添加し、気相を窒素置換した。この時、紫外線強度は、直接照射強度を 4.3mW/cm² とし、石英管を通した状態で 3.2mW/cm² であった。Reference サンプルは、アルミ箔で覆い光照射のみを遮断し、同条件下で保持した。照射試験の概要は Fig. 65 に示す。

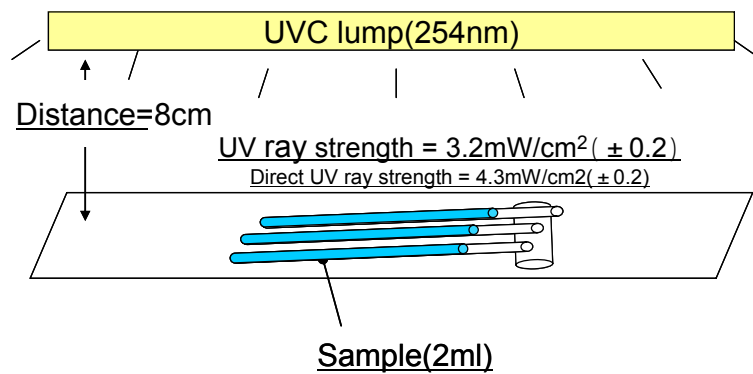


Fig. 65. L-乳酸への UV-C 照射試験の概要

7-5-2 ¹H-NMR 測定結果

Fig. 66 と 67 に 0~5 日での UV-C 照射した L-乳酸サンプルおよび UV-C 照射 5 日目の L-乳酸サンプルの ¹H-NMR 解析結果と分解生成物の予測結果を示す。結果として、乳酸からギ酸、酢酸、プロピオン酸の生成が確認され、これは PLLA の分解生成物測定結果と一致した。その他、エタン、プロパン、エタノールの発生の可能性も考えられる。

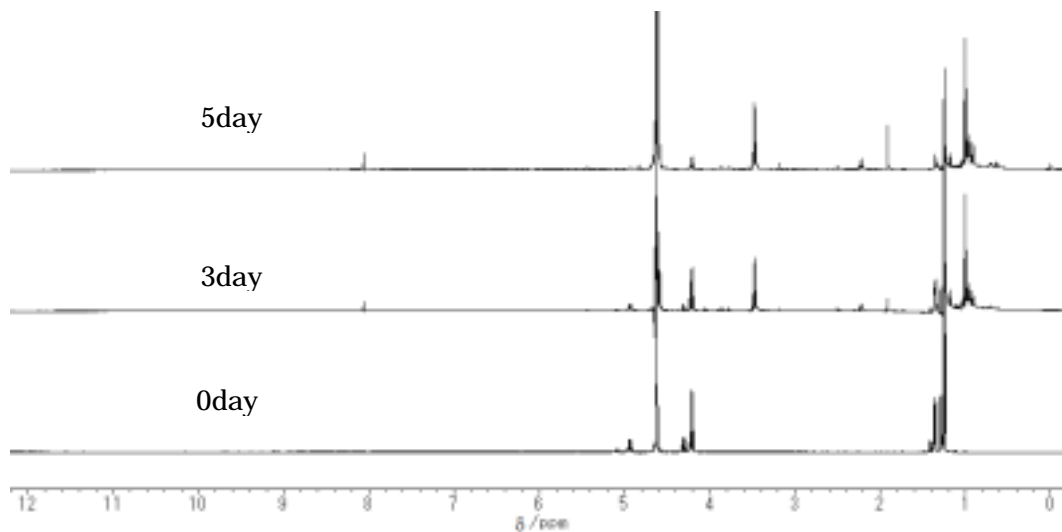


Fig. 66. UV-C 照射 0~5 日後の L-乳酸の ¹H-NMR スペクトル

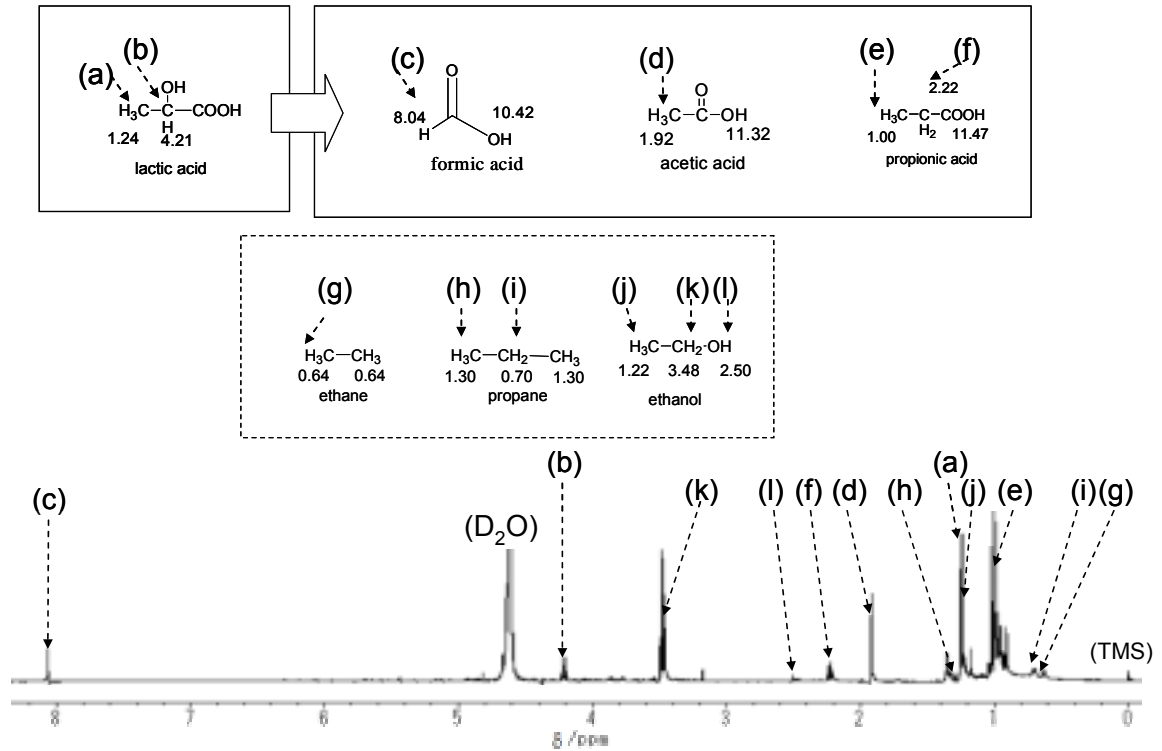


Fig. 67. UV-C 照射 5 日目の L-乳酸の ¹H-NMR スペクトルと予想される分解生成物

7-5-3 有機物測定結果(HPLC 測定)

UV-C 照射した L-乳酸からの分解生成物の HPLC 測定結果を Fig. 68 に示す。また参照サンプル結果を Fig. 69 に示す。NMR 測定結果と同様に、HPLC 測定結果でも、ギ酸、酢酸、プロピオン酸の生成物が確認された。NMR で観測されたその他の分解生成物は観測されなかった。ただし、その他の分解生成物は揮発性物質であるため、HPLC 測定の前処理プロセスで消失している可能性が考えられる。

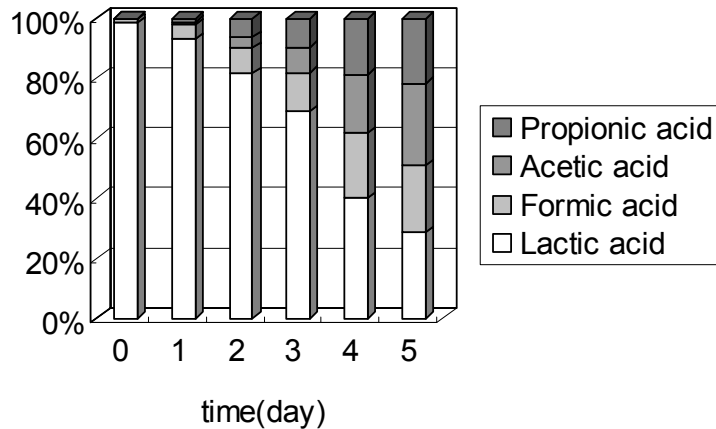


Fig. 68 . UV-C 照射 5 日目乳酸からの分解生成物の HPLC 測定

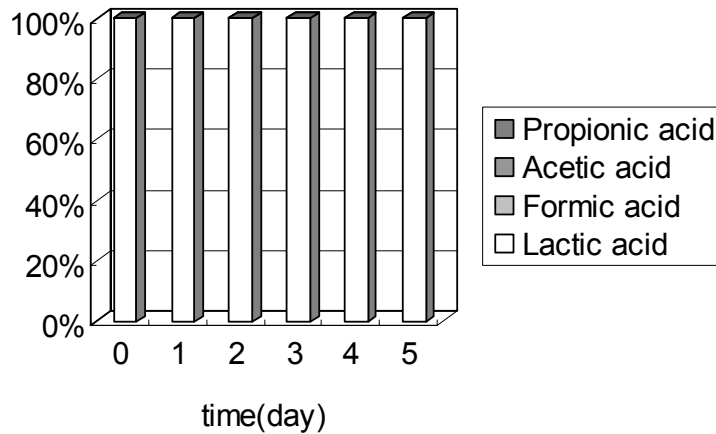


Fig. 69. UV-C 照射 5 日目参照乳酸サンプルからの分解生成物の HPLC 測定

7-5-4 光学純度測定結果(HPLC 測定)

UV-C 照射した L-乳酸の HPLC による光学純度の測定結果を Fig. 70 に示す。時間の経過と共に、光学純度が低下していく事が確認された。この事から、L-乳酸においても、UV-C 照射によってラセミ化が起こる事が確認された。第 6 章で明らかとなった分子末端のラセミ化の結果は、OH 基や COOH 基を持つ末端乳酸ユニットが内部のエステル化されたユニットよりも反応性が高いためとも考えられる。また、UV-C 照射時間に対して、光学純度の低下は、ほぼ直線の形となり、ポリ乳酸

に比べてかなり早いラセミ化反応の進行が考えられる。

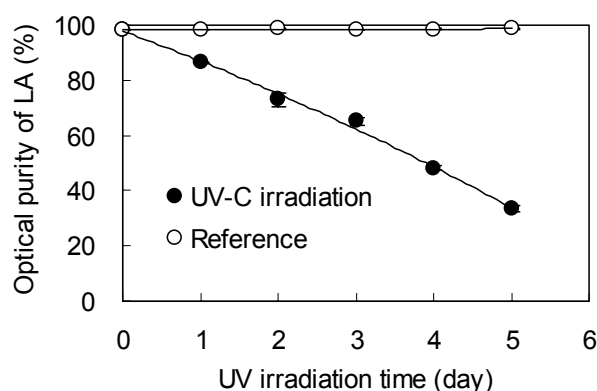


Fig. 70. UV-C 照射 5 日目 PLLA の HPLC 測定による分解生成物

7-6 乳酸の UV - 可視光吸収スペクトル

PLLA の分子末端を乳酸の OH 基や COOH 基の構造と同じと仮定し、乳酸の吸収スペクトルの調査を行い、この吸収波長が長波長領域まで伸びているか否かの調査を行った。もし PLLA より乳酸の吸収スペクトルが長波長側へ伸びていたなら、PLLA の分子末端が UV をより吸収しやすく、分解を促進する要因と考えられる。

結果を Fig.71 に示す。得られた吸収スペクトルは、どちらも同じ濃度での吸収スペクトルを比較するために、PLLA の場合はフィルムの厚み(120 μm)、L-乳酸はセル長(1cm)と濃度(0.1%)を考慮して、スペクトル強度を「Absorbance/mm」の範囲で示した。結果、PLLA は 250nm より長波長側では非常に弱いピークを示したのに対し、L-乳酸では 250nm より長波長側でも比較的大きな吸収を示した。この結果から、PLLA の分子末端は UV をより吸収しやすく、分解を促進する要因であると考えられる。

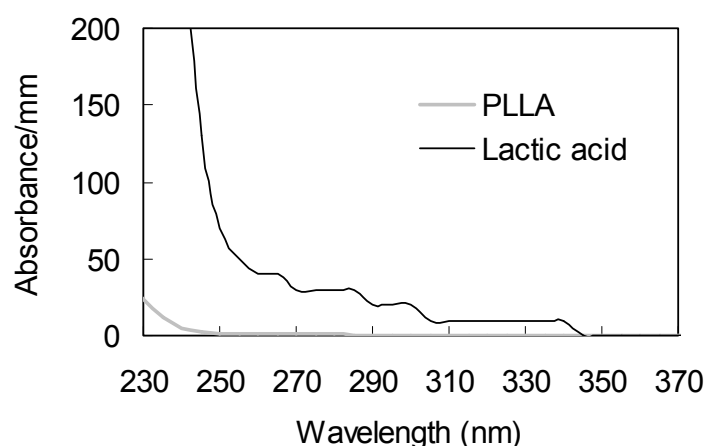


Fig. 71. PLLA フィルムと L-乳酸の可視・UV 光吸収スペクトル

7-7 章まとめ

分解反応機構を解明するために、PLLA への UV-C 照射における分解生成物の確認を行った。¹H-NMR 測定の結果から、乳酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ギ酸エチルが確認された。¹H-NMR から同様の生成物が確認された。さらに、HPLC 測定結果からも、乳酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ギ酸エチルが確認されたため、UV-C 照射による PLLA の分解生成物として、これら 5 つ化合物が特定された。これらの分解生成物は、Norrish 型分解反応の結果として予測される生成物である。しかしながら、既往の研究で主張されてきた Norrish 型分解反応生成物として考えられるアクリル酸またはアクリル基の生成は確認されなかった。これらの結果から、UV-C による PLLA の光劣化は Norrish 型より Norrish 型の分解反応で優先的に進行すると考えられる。

分解生成物の 2 次的な分解を含めた詳細な調査のため、PLLA の加水分解モノマーである L-乳酸の UV-C 照射試験を行った。この結果、ギ酸エステル以外は、PLLA の光分解の結果と同様に、ギ酸、酢酸、プロピオン酸の生成が確認された。この事

から、PLLA の分子末端でギ酸、酢酸、プロピオン酸が生成されるメカニズムが存在することが予測される。また、ギ酸エステルは、PLLA の様な複数の乳酸ユニットの場合のみ、生成する可能性があると考えられる。さらに、L-乳酸の UV-C 照射に伴い、ラセミ化がかなり速やかに起こる事も明らかとなった。第 6 章で見出された PLLA 分子末端のラセミ化の結果は、一つの考え方として、OH 基や COOH 基を持つ乳酸ユニットが内部エステル構造の乳酸ユニットよりも光に対する反応性が高く、その結果としてラセミ化が促進されたということも考えられる。また、PLLA と L-乳酸の吸収スペクトルの比較結果から、PLLA の分子末端は UV をより吸収しやすく、分解を促進する要因であると考えられた。

第 8 章 反応機構の推定

これまでの結果より、UV-C による PLLA の紫外線劣化での、段階的な分解メカニズムを Table 17 に示す。

Table 17. UV-C 照射 PLLA の分解メカニズム変化

段階	分解メカニズム		
初期段階 (0~0.5hours)	均一非自己触媒的 ランダム分解	非結晶領域の優先的分解	分子切断起因の末端ラセミ化が進行
第2段階 (0.5~18hours)	均一 ランダム分解		
第3段階 (18~120hours)	不均一 ランダム分解		
第4段階 (120hours~)	均一 ランダム分解	結晶領域にも分解が及ぶ	

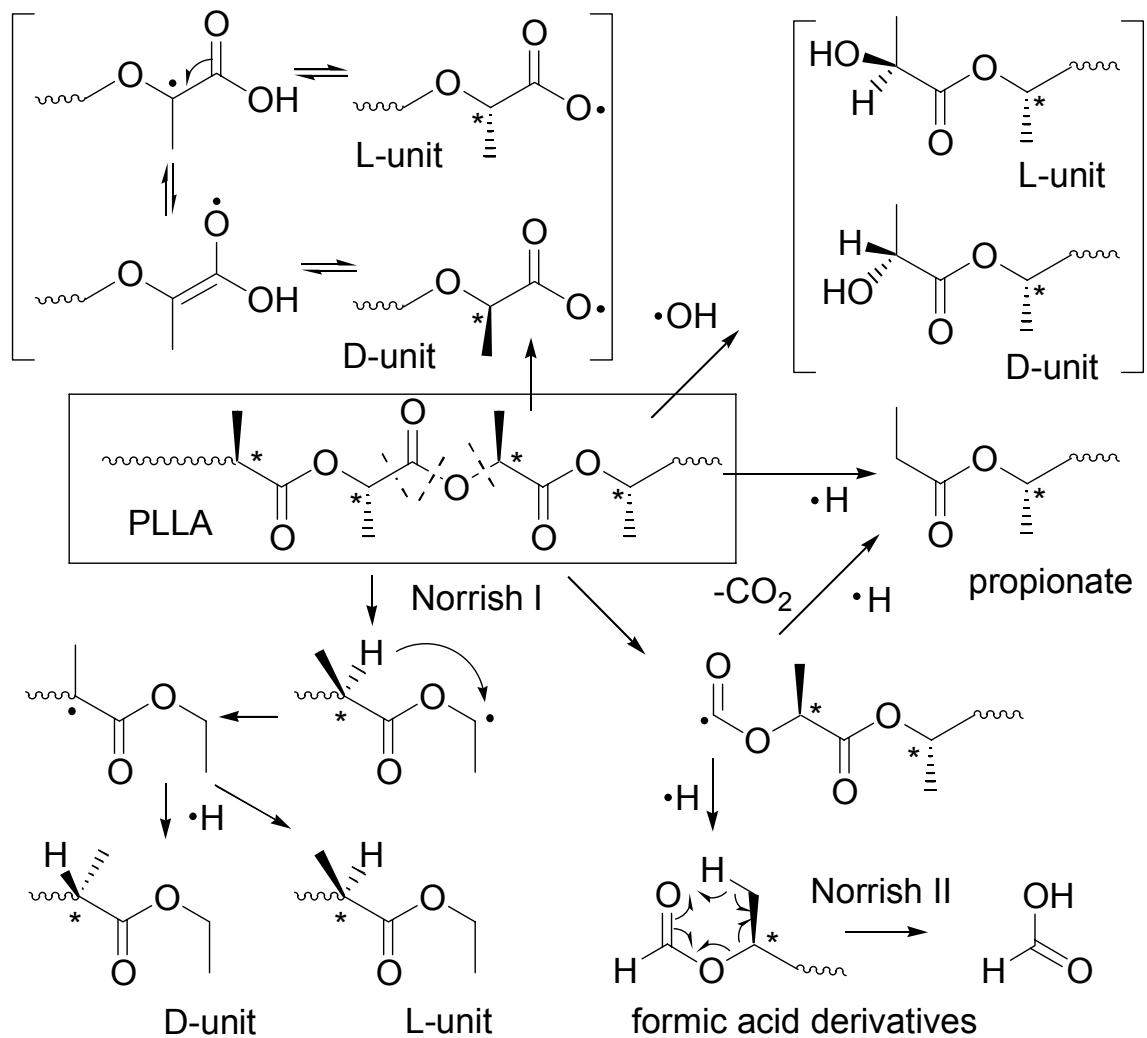
まず、初期段階での分解では、分子量分布と、SEC プロファイルの結果から均一なランダム分解の進行が推定された。さらに詳細な検討の結果、これが非自己触媒的ランダム分解である事が示された。そして、第 3 段階との比較から非晶領域が優先的に分解を受ける事が推測された。第 2 段階は、第 1 段階と同じ分解メカニズムだが、外観の変化から、機械的強度が大きく低下する事が考えられた。第 3 段階では、分子量分布が広がったことから Critical Point を越え不均一ランダム分解の進行が考えられた。これは非晶領域の優先的な分解に伴い、分解物からの結晶化が進行したため、不均一な分解が起こったと考えられる。また、外観で起こった白化現象が、これらの事を裏付けている。第 4 段階では、広がった分子量分布が再び 2.0 へ収束する傾向を見せたため、不均一から均一なランダム分解への変化が確認された。

これは、非晶領域に限らず、結晶領域（第3段階での結晶化領域も含む）にも分解が及んだと考えられる。この事は、外観での白化現象の消失により確認された。そして、初期段階から第4段階までの全ての分解では、共通して、分子切断時に切断末端でラセミ化が起こる事が推定された。

これらの UV-C による PLLA の段階的分解メカニズムにおいて、初期段階は他の要因を含まない光のみによる劣化が現れる。このため、本研究では、この初期段階に注目して詳細に調査を行った。結果、分解反応は単純ランダム分解（非自己触媒的ランダム分解）反応で進行し、分子切断時に切断末端でラセミ化が起こる事が明らかとなった。さらに、光分解生成物として「乳酸」「ギ酸」「酢酸」「プロピオン酸」および「ギ酸エチル」が確認された。一方で、Norrish 型の分解産物としてのアクリル酸やその誘導体が確認されなかった。従って、ポリ乳酸の紫外線劣化機構は、Sakai らの主張する Norrish 型の分解反応機構が優先的に起こる事が結論された。

以上の結果を元に、予測される PLLA の紫外線劣化の反応機構を Scheme 3 に示す。まず Norrish 型開裂が起き、生成したカルボニル炭素ラジカルによる水素引き抜き反応によって、蟻酸エステル末端構造が形成する。一方で、カルボニル炭素ラジカルは脱二酸化炭素を経て、 $\cdot\text{H}$ の結合によってプロピオン酸エステル末端基に変化する。一方、活発な水素ラジカル引き抜き反応は、メチン炭素上の活性水素を引き抜き、結果として、エチル-L-ラクテートやエチル-D-ラクテート末端構造を形成する。Sakai らの研究によれば、エステル酸素とメチン炭素との結合も切れることが報告されている。この場合、生成するカルボキシラジカルは容易にエステル-ヘミアセタール互変異性を起こし、末端ラセミ化することが推測される。一方の α -炭素ラジカルは、水素ラジカルの引き抜きにより、プロピオン酸エステル末端構造を形成する。また、ある場合には、系中に存在する水酸基ラジカル^{62,63,64}によって、

ラセミ化したアルコール末端を形成する可能性がある。



Scheme 3. 予測されるポリ乳酸の光分解反応機構

第9章 UV-A、UV-B 照射による PLLA の劣化確認

9-1 目的

屋外での太陽光において、UV-C の波長領域は 280 ~ 100nm で、地上に到達する事は無いが、UV-A(400 ~ 315nm)、UV-B(315 ~ 280)は地上に到達する。前章までに、PLLA の UV-C 照射試験により、直接的なカルボニル基の光励起に伴う分解のメカニズムが解明された。これに対して、直接励起できない UV-A および UV-B による光劣化は、他の要因、例えば、重合触媒残渣による触媒作用や増感反応、あるいは酸化分解や加水分解などのプレ反応が必要とされる。

UV-C による直接励起光分解メカニズムが、太陽光下での光分解のメカニズムを説明可能であるかを評価するため、PLLA への UV-A および UV-B の照射試験を検討した。UV-A または UV-B による PLLA の光劣化が、UV-C と同様のメカニズムで進行すれば、UV-C 照射による PLLA の光劣化は、PLLA の屋外劣化試験の加速試験として説明可能なものとなる。

9-2 実験方法

紫外線照射試験の概要を Fig. 72 に示す。UV-A ランプ(三共電気社製 FL15BL 及び FL20SBL)の発光スペクトルは Fig. 73 に示したように、波長 360nm において最大出力となる。UV-B ランプ(三共電気社製 GL15E 及び GL20SE)の出力は Fig. 74 に示したように、波長 306nm において最大出力となる。PLLA フィルムの吸収波長は、Fig. 1 に示したように、UV-A や B の最大出力波長とは重ならない範囲にあるため、他の要因による分解が進み、その吸収波長が長波長側へ広がった後、あるいは何らかの分解により、光増感作用を持つ物質が生成した後に光分解が進むと予測される。そ

の為、UV-A、UV-B の実験は 150 日間の長期間にわたり照射を行った。PLLA フィルムは UV-C 照射試験と同様の試料を用いた。照射試験は PLLA に、室温（25℃）下、紫外線強度 UV-A=0.73mW/cm²、UV-B=0.68mW/cm² で照射を行った。照射時間は 150 日間で、10 日毎にサンプル回収を行い、初期段階及び長期に渡る変化を追跡した。対照サンプルは、アルミ箔で覆い光照射のみを遮断し、他の条件は同一とした。

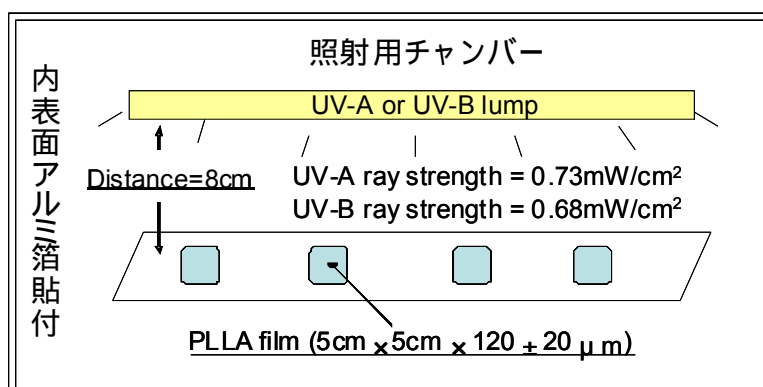


Fig. 72. UV-A および B 照射試験装置の概要

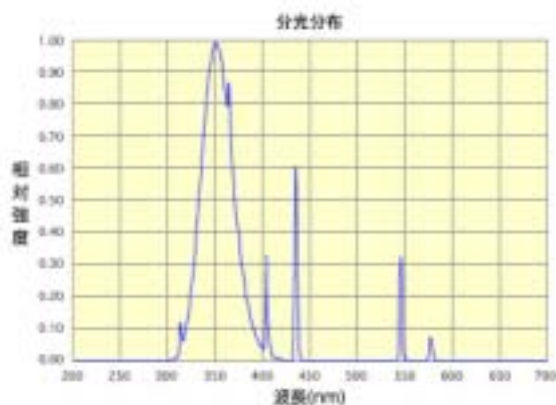


Fig. 73. UV-A ランプの発光スペクトル

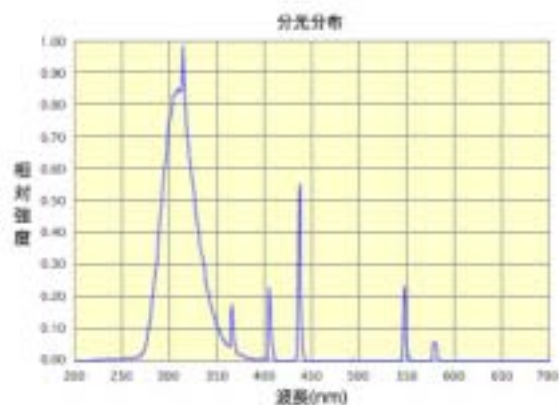


Fig.74. UV-B ランプの発光スペクトル

9-3 分析方法

第 4 章 4-2 節と同様にして、重量測定、分子量測定、HPLC 測定および ¹H-NMR 測定を行った。

9-4 実験結果

9-4-1 環境変化 (温度、湿度)

UV-A および B 照射時の環境変化(紫外線強度、温度、湿度)をそれぞれ、Table 18 と 19 に示す。紫外線ランプは、長期間の試験中、強度低下が認められ次第、交換を行った。温度は、室温を 25 に設定した。ただし、UV ランプの発光熱により温度上昇が起こり、27~28 まで温度が上昇したが、その後 1 の誤差程度で一定となった。湿度は、UV-A では $58 \pm 4\%$ 、UV-B では $53 \pm 8\%$ の範囲内で制御された。

Table 18. UV-A 照射時の環境変化

Time (day)	UV strength (mW/cm ²)	Temp. ()	Humidity (%)
0	0.81	25	60
10	0.76	29	52
20	0.69	28	54
30	0.64	26	54
40	0.67	28	49
50	0.68	28	57
60	0.52	28	54
70	0.91	28	65
80	0.80	29	60
90	0.82	27	62
100	0.78	29	60
110	0.60	26	56
120	0.57	28	63
130	0.88	28	60
140	0.80	28	60
150	0.74	26	56
Average	0.73	28	58
STDVE	0.11	1	4

Table 19. UV-B 照射時の環境変化

Time (day)	UV strength (mW/cm ²)	Temp. ()	Humidity (%)
0	0.84	26	70
10	0.76	28	48
20	0.70	27	47
30	0.65	26	48
40	0.67	27	49
50	0.68	27	60
60	0.56	27	48
70	0.77	27	65
80	0.67	28	45
90	0.64	25	52
100	0.62	28	48
110	0.61	28	40
120	0.55	28	55
130	0.76	28	55
140	0.67	27	50
150	0.66	28	60
Average	0.68	27	53
STDVE	0.08	1	8

9-4-2 重量変化

UV-A と UV-B 照射時における重量変化をそれぞれ Fig. 75 と 76 に示す。UV-A では重量に変化は見られなかった。一方、UV-B では 60 日以降に大きな重量低下が起こり、外観の変化では白化が進行していた。UV-C の結果から考察すると、重量減少はギ酸エチルや酢酸エチルなどの分解生成物の揮発によるものと予測される。また白化現象は、二次 / 再結晶化の進行によるものと推測される。

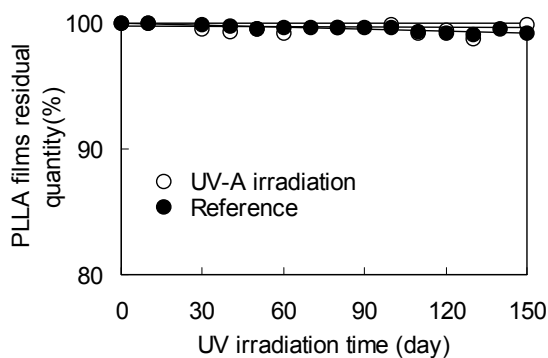


Fig. 75. UV-A 照射 PLLA の重量変化

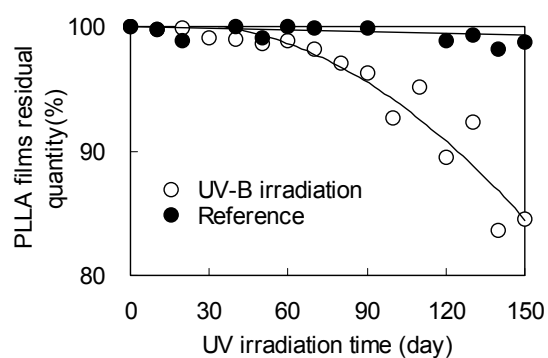


Fig. 76. UV-B 照射 PLLA の重量変化

9-4-3 分子量変化

UV-A 照射による PLLA の分子量と分子量分布の変化を Table 20 に示す。また、分子量変化をプロットした図を Fig. 77 に示す。Table 20 の結果から、UV-A 照射では 150 日間でも分子量も分子量分布も殆ど変化が認められなかった。

Table. 20. UV-A 照射 PLLA の分子量及び分子量分布の変化

Time (day)	UV-A irradiation					Reference				
	Mn(Ave)	Mw(Ave)	STDVE.(Mn)	STDVE.(Mw)	Mw/Mn	Mn(Ave)	Mw(Ave)	STDVE.(Mn)	STDVE.(Mw)	Mw/Mn
0	38000	72000	1200	2100	1.89	38000	72000	1200	2100	1.89
10	35000	67000	640	1500	1.91	37000	66000	4500	3400	1.78
20	35000	68000	1000	2200	1.94	36000	75000	2500	5000	2.08
30	33000	64000	240	510	1.94	37000	66000	4500	3400	1.78
40	33000	63000	1600	2800	1.91	36000	75000	2500	5000	2.08
50	34000	63000	1300	460	1.85	37000	72000	5100	5300	1.95
60	33000	63000	540	690	1.91	36000	75000	2500	5000	2.08
70	34000	66000	790	2400	1.94	37000	72000	5100	5300	1.95
80	33000	64000	1100	1200	1.94	38000	67000	2400	4400	1.76
90	34000	65000	500	580	1.91	37000	72000	5100	5300	1.95
100	32000	61000	430	890	1.91	38000	67000	2400	4400	1.76
110	33000	65000	1600	3000	1.97	35000	69000	1700	4300	1.97
120	31000	61000	1600	2300	1.97	38000	67000	2400	4400	1.76
130	37000	69000	1500	1500	1.86	35000	69000	1700	4400	1.97
140	35000	66000	310	500	1.89	34000	72000	1700	5700	2.12
150	38000	71000	1100	720	1.87	35000	69000	1700	4300	1.97

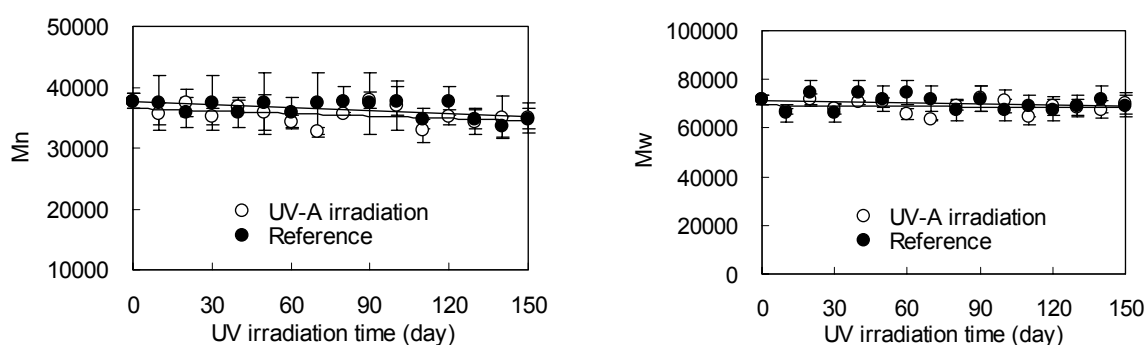


Fig. 77. UV-A 照射 PLLA の分子量変化(左図=Mn, 右図=Mw)

UV-B 照射による PLLA の分子量及び分子量分布の変化を Table 21 に示す。また、分子量変化をプロットした図を Fig. 78 に示す。UV-B 照射により、分子量は大きく低下した。分子量分布も 90 日まで次第に 4.0 まで広がり、その後、150 日までの間に 3.0 まで収束した。また、110~150 日の期間に白化領域が減少した。この分子量分布の収束と再透明化は、結晶領域の分解に至ったためと考えられる。

Table 21. UV-B 照射 PLLA と Reference の分子量及び分子量分布の変化

Time (day)	UV-B irradiation					UV-B irradiation				
	Mn(Ave)	Mw(Ave)	STDVE.(Mn)	STDVE.(Mw)	Mw/Mn	Mn(Ave)	Mw(Ave)	STDVE.(Mn)	STDVE.(Mw)	Mw/Mn
0	38000	72000	1200	2100	1.89	38000	72000	1200	2100	1.89
10	24000	50000	1100	1500	2.08	35000	67000	640	1500	1.91
20	16000	38000	530	1500	2.38	35000	68000	1000	2200	1.94
30	14000	32000	220	550	2.29	33000	64000	240	510	1.94
40	12000	29000	220	780	2.42	33000	63000	1600	2800	1.91
50	7800	23000	390	380	2.95	34000	63000	1300	460	1.85
60	5200	15000	970	2100	2.88	33000	63000	540	690	1.91
70	5000	14000	400	570	2.80	34000	66000	790	400	1.94
80	3800	11000	290	790	2.89	33000	64000	1100	1200	1.94
90	2000	8200	390	770	4.10	34000	65000	500	580	1.91
100	1300	4600	160	930	3.54	32000	61000	430	890	1.91
110	1700	5900	270	1000	3.47	33000	65000	1600	3000	1.97
120	1100	3700	220	450	3.36	31000	61000	1600	2300	1.97
130	1000	3200	80	320	3.20	37000	69000	1500	1500	1.86
140	880	2700	60	370	3.07	35000	66000	310	500	1.89
150	900	2700	70	120	3.00	38000	71000	1100	720	1.87

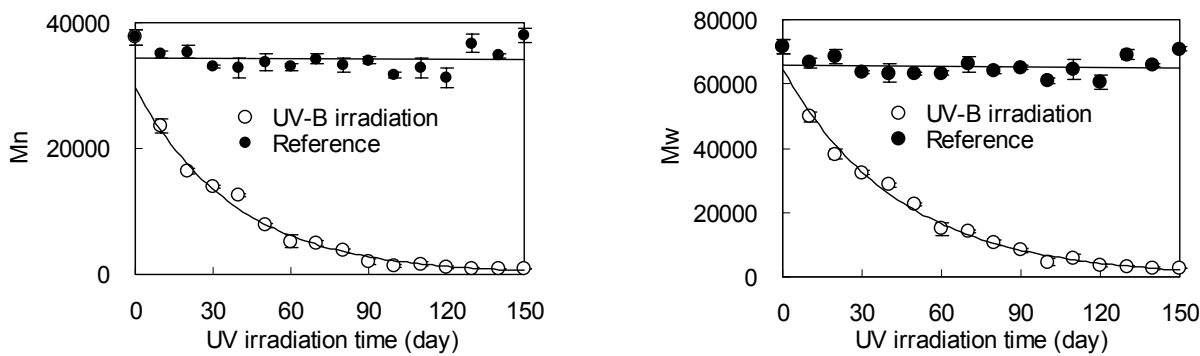


Fig. 78. UV-B 照射 PLLA の分子量変化(左図=Mn, 右図=Mw)

9-4-4 SEC プロファイル変化

分子量変化に伴う SEC プロファイルの変化図を UV-A は Fig. 79 に、UV-B は Fig. 80 に示す。Fig. 79 の UV-A 照射では分子量変化が無く、プロファイルにも変化は無かった。

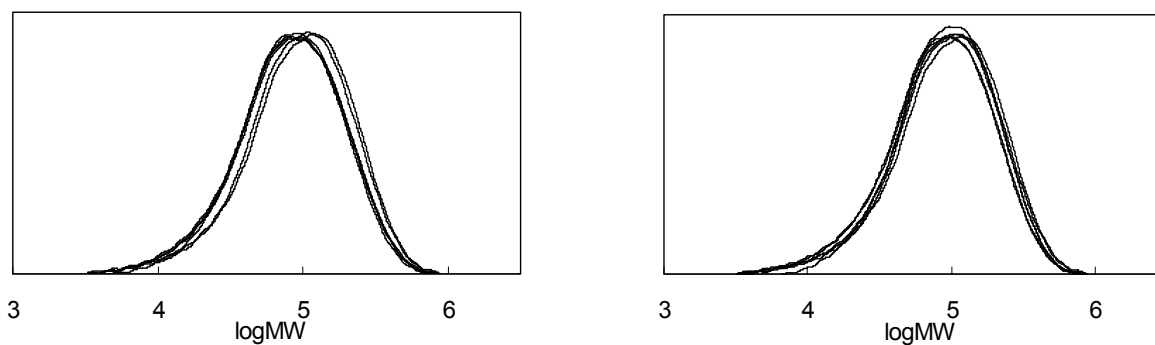


Fig. 79. UV-A 照射 PLLA の SEC プロファイル変化(左図=UV-A,右図=Reference)

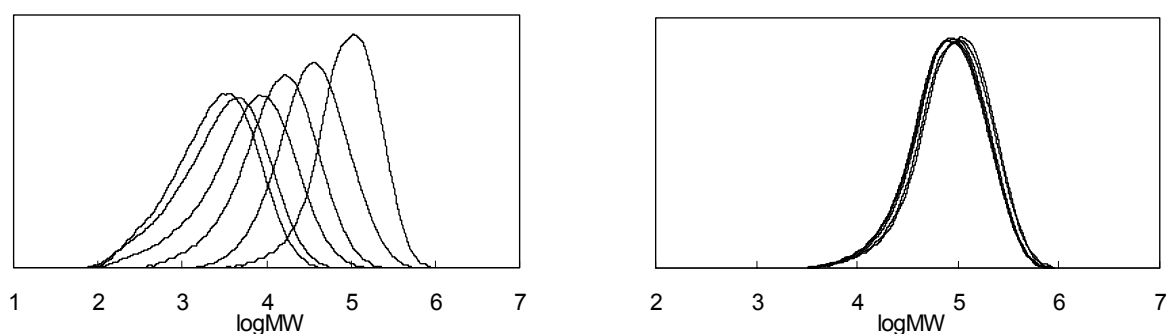


Fig. 80. UV-B 照射 PLLA の SEC プロファイル変化(左図=UV-B,右図=Reference)

一方、Fig. 80 に示されるように、UV-B 照射に伴い PLLA プロファイルは単峰性のまま低分子側へシフトしている。しかし、低分子側へシフトしながらブロード化する一面も見せているため、この分解は不均一なランダム分解で進行している事が考えられる。分子量変化に伴うプロファイルのブロードは、Table 21 にも示されたように、一度分子量分布が 4.10 まで広がり、その後徐々にせまくなるという現象を反映している。これは外観の変化における白化と、さらに白化から再透明化という変化を反映している。

9-4-5 ランダム分解反応の特定

UV-A の照射試験では、150 日でも分子量に変化は起きなかった。一方、UV-B では分子量が顕著に変化しており、さらに SEC プロファイルの変化から、不均一なランダム分解の進行を確認する事が出来た。ここで、UV-B によるランダム分解を単純ランダム分解か自己触媒的ランダム分解かを特定する事を検討した。評価は、第 6 章に述べた方法に従って行った。それぞれの解析結果を以下に示す。

[単純ランダム分解反応の特定]

UV-B 照射時の PLLA の分解を単純ランダム分解と仮定した場合の結果を Fig. 81 に示す。この結果、初期の直線に対して、後半は分解速度が上昇している。これは自己触媒的ランダム分解反応の傾向を示している。また、分解初期を評価した結果を Fig. 82 に示す。この時、Mn 式でも Mw 式でも同じ直線性を示すが、それぞれの分解速度乗数の値に違いが観られるため、単純ランダム分解反応の可能性は低い。

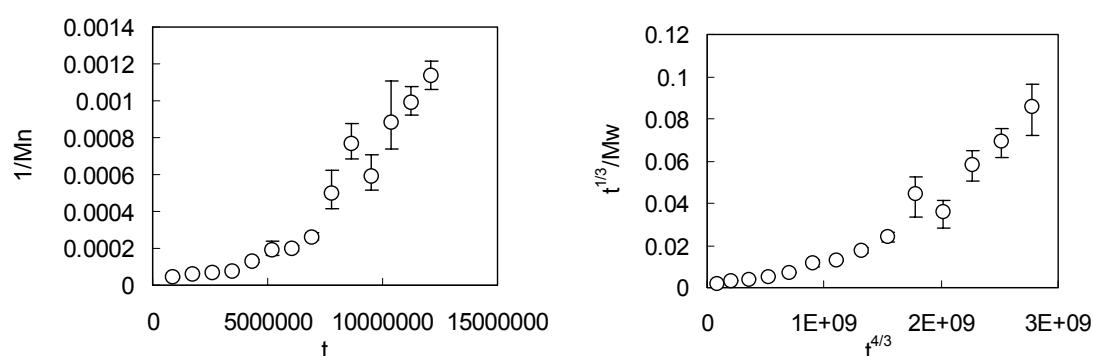


Fig. 81. UV-B 照射 PLLA の単純ランダム分解解析(左=Mn 値,右=Mw 値)

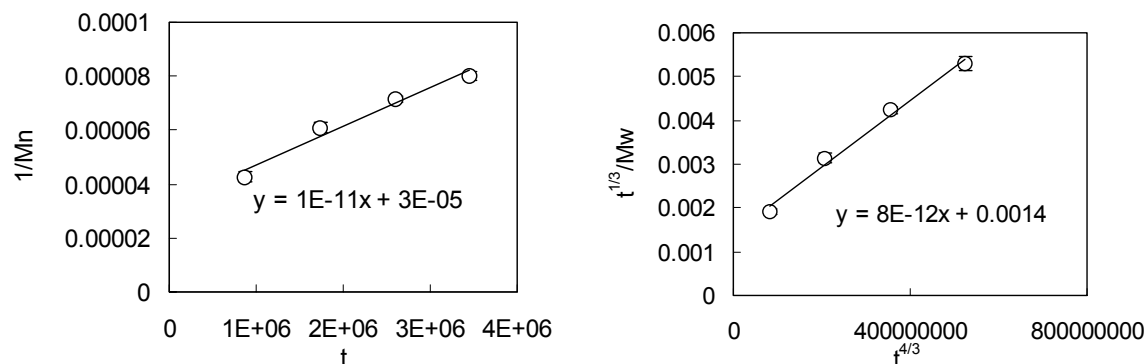


Fig. 82. UV-B 照射 PLLA 初期の単純ランダム分解解析(左=Mn 値,右=Mw 値)

[自己触媒的ランダム分解反応の特定]

UV-B 照射時の PLLA の分解を自己触媒的ランダム分解と仮定した場合の結果を Fig. 83 に示す。この結果、Mn 式でも Mw 式でも同じ直線性を示し、さらに分解速度係数の値もほぼ同じ値を示した。また、分解初期を評価した結果を Fig. 84 に示すが、ここでも Mn 式、Mw 式の両方で同じ直線性を示し、さらに分解速度係数の値も、ほぼ同じ値を示した。これらの事から、UV-B 照射による PLLA の光分解は、自己触媒的ランダム分解で進行している事が推測される。しかし、第 6 章では UV-C を照射した PLLA の分解は単純ランダム分解反応であると評価している。これらの違いは、UV-B が長期間、空気中の水分に曝されている事が原因と考えられる。UV-B 照射による光分解が、先に加水分解を受けた COOH 基または OH 基末端に優先的に作用し、これらによる光増感作用が起こったとすれば、UV-B による光分解は湿気による加水分解によって強く影響されることとなり、自己触媒的に進行すると考えられる加水分解作用が律速的に作用したためと考えられる。

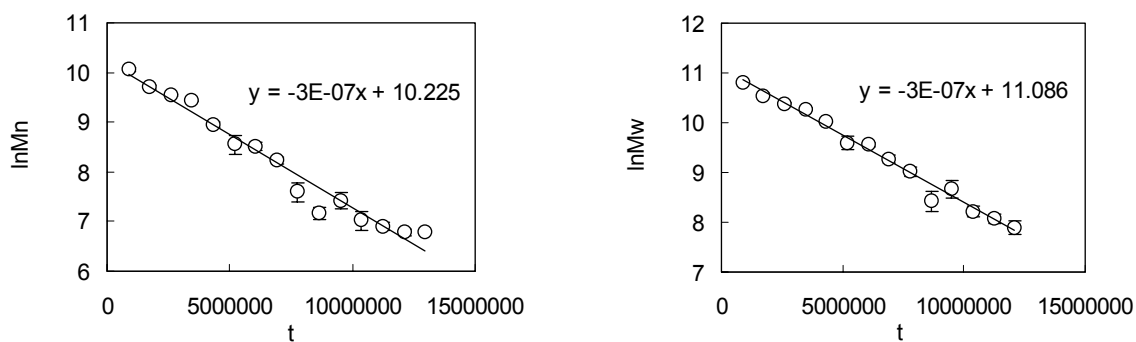


Fig. 83. UV-B 照射 PLLA の自己触媒的ランダム分解解析(左=Mn 値,右=Mw 値)

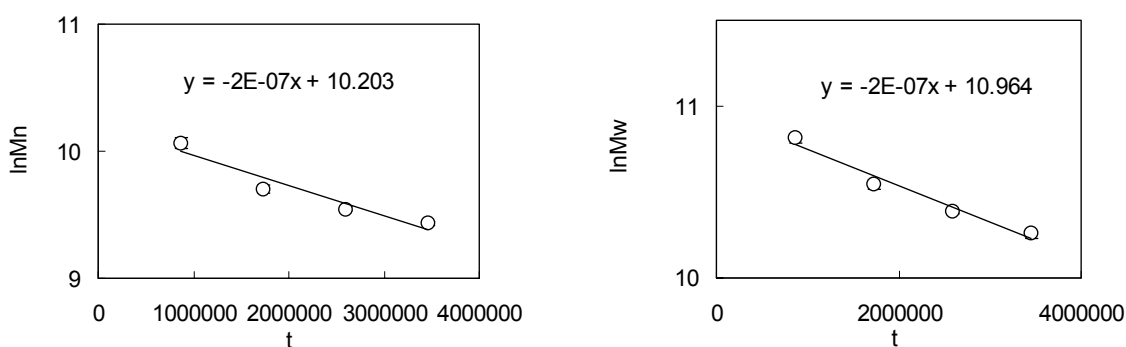


Fig. 84. UV-B 照射 PLLA 初期の自己触媒的ランダム分解解析(左=Mn 値,右=Mw 値)

9-4-6 光学純度変化

UV-A 照射した PLLA と UV-B 照射 PLLA の 150 日目のサンプルを用い、光学純度の変化について調査を行った。分析方法は、第 5 章に従って行った。UV-A 照射の結果を Fig. 85 に、UV-B 照射の結果を Fig. 86 に示す。UV-A 照射の結果では、光学純度に変化は観られなかった。これは、UV-C によるラセミ化の結果に基づけば、ラセミ化は分子鎖が光切断を受けた際に起こるという結論から、UV-A 照射では分解が起きていないためラセミ化が単独では起こらないという予想通りの結果と考えられる。これに対して、UV-B 照射では、分子鎖の光照射に伴う切断が進行するため、ラセミ化が起こる可能性が予測される。結果、Fig. 86 に示されたように UV-B 照射でもラセミ化が確認された。これは、UV-C 照射による光劣化と UV-B 照射による光劣化が同じ分解メカニズムを持つ事を示唆している。

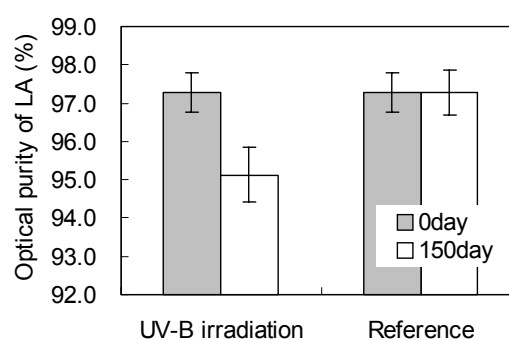
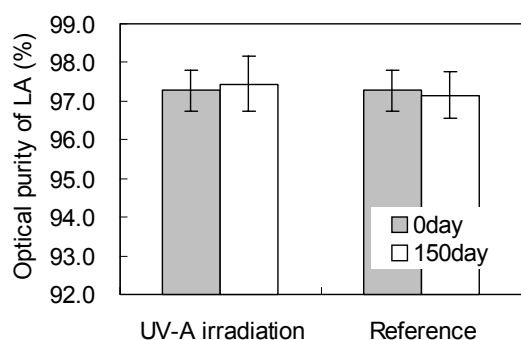


Fig. 85. UV-A 照射 PLLA の光学純度変化

Fig. 86. UV-B 照射 PLLA の光学純度変化

9-5 分解機構の確認

UV-B 照射試験でも PLLA に対する分子量低下とラセミ化の現象が確認されたことから、UV-C 照射と UV-B 照射の二つは同じ分解メカニズムを持つ可能性がある。そこで、UV-B 照射による分解機構の特徴を調べるため、UV-B を 150 日照射した PLLA サンプルの $^1\text{H-NMR}$ 測定を行った。 $^1\text{H-NMR}$ 測定結果を Fig. 88 に示す。Fig. 87 に示したアクリル酸の測定結果と比較した場合、アクリル酸またはアクリル基の存在を示すピークは検出されなかった。この結果より、UV-B 照射による光分解機構は Norrish 型の分解反応機構の可能性は低く、UV-C による光劣化機構同様に Norrish I 型による分解反応機構である可能性が高いと考えられる。

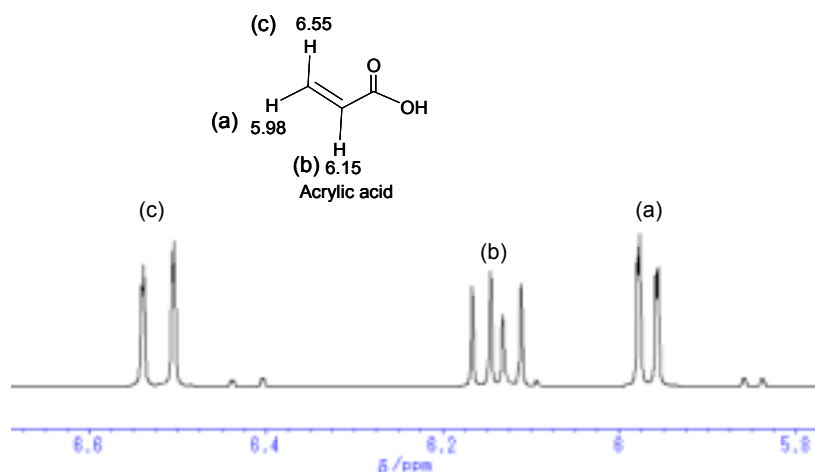


Fig. 87. アクリル酸の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

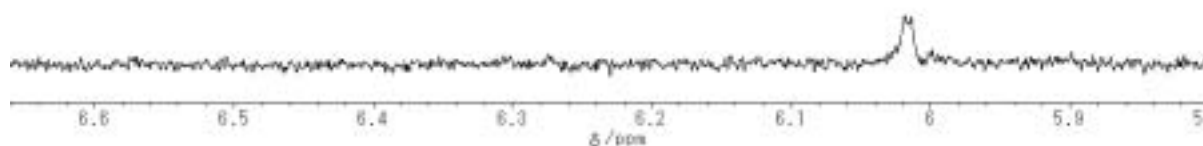


Fig. 88. UV-B 照射 150 日後の PLLA の $^1\text{H-NMR}$ 測定結果 (5.8~6.6 /ppm)

9-6 章まとめ

UV-C による PLLA の光劣化の調査で明らかとなった分解メカニズムが、UV-A や UV-B でも適用できるかを確認するために、それぞれの光分解挙動の調査を行った。UV-A については、150 日間では光劣化が起こらなかったため、重量変化も、分子量変化も、ラセミ化変化も確認出来なかった。しかし UV-B では、すべてに変化が観られた。まず、重量変化について、UV-B を照射した PLLA は 60 日以降に重量が顕著に低下していく状況が観測された。これは、分解が進む過程でギ酸エチルや酢酸エチルなどの分解生成物が揮発したためと考えられる。さらに、外観の変化として白化が起き、二次 / 再結晶化が起きている事が示唆された。これは、低分

子化される事で分子鎖の運動性が上昇し、二次 / 再結晶化が促進されたためと予測される。次に分子量変化については、UV-B の照射に伴って分子量分布に広がりが見られ、その後、収束傾向が観られた。この収束傾向は、結晶領域の分解にまで及んだため、不均一なランダム分解によって広がった分子量分布が再び均一なランダム分解方向に移行し収束したと考えられる。このことは、SEC プロファイルの変化においても定性的に確認された。

光分解の後半において、白化領域の消失から、結晶の分解が進行している事が予測される。UV-B による PLLA の分解を分子量変化から解析した結果、自己触媒的ランダム分解の可能性が示された。これは UV-C による分解と異なる結果だが、UV-B が長期間、空気中の水分に晒されているため、加水分解反応が分解に関与し、その結果として自己触媒的ランダム分解となったと推測される。さらに重要なポイントとして、ラセミ化の進行について調査した結果、UV-B でも UV-C と同様にラセミ化が起こる事が確認された。さらに、分解生成物にアクリル酸やアクリル基の存在が確認されなかった事から、UV-B 照射に伴う光分解は UV-C 照射と同様のメカニズムで分解が進行する事が示唆された。

PLLA の屋外劣化は、太陽光に含まれる UV-B の作用が大きく影響している。このため、UV-B と同様の分解メカニズムを持つ UV-C の分解反応機構は屋外劣化に対する加速試験として評価が可能であることが示された。

第 10 章 光劣化 PLLA のケミカルリサイクルへの影響

10-1 目的

これまでの結果より、PLLA の光劣化に伴うラセミ化は PLLA のケミカルリサイクルに影響を及ぼすことが考えられる。なぜなら、PLLA のケミカルリサイクルでは再生ポリマーの結晶性を維持するために 95%以上の光学純度が求められるからである。従って、光劣化によって光学純度が 95%を下回ると、ラクチドへの変換とポリ乳酸の再生と続くケミカルリサイクルにおいて問題となる^{65,66}。しかし、これまでの評価から、屋外での光劣化において、ラセミ化の影響が問題となるには、長期間の太陽光の照射が必要と推測される。ただし、光劣化の影響はラセミ化だけでなく、光劣化によって生じた構造変化が PLLA のケミカルリサイクル性そのものに影響するか否かはいまだ明らかとなっていない。そこで、光照射した PLLA を用いて、実際のケミカルリサイクルと同様の条件で原料(ラクチド)回収を試みた。通常 PLLA は 300 °C 以上で熱分解し、分解生成物としてラクチドを回収する事が出来る。そして、この際、過剰な熱のため PLLA にラセミ化が起こり光学純度の低下が起こる。しかし、MgO 等のアルカリ土類金属を触媒として用いる事で、Fig. 89 に示す様に PLLA の分解温度がおおよそ 50 °C 低温側へシフトする¹³。この低温での分解により、PLLA はラセミ化を抑制しながら熱分解が行える。そして、分解生成物として高純度のラクチドを得る事が可能となる。この熱による PLLA のケミカルリサイクル方法に対する光劣化 PLLA の影響評価を行った。

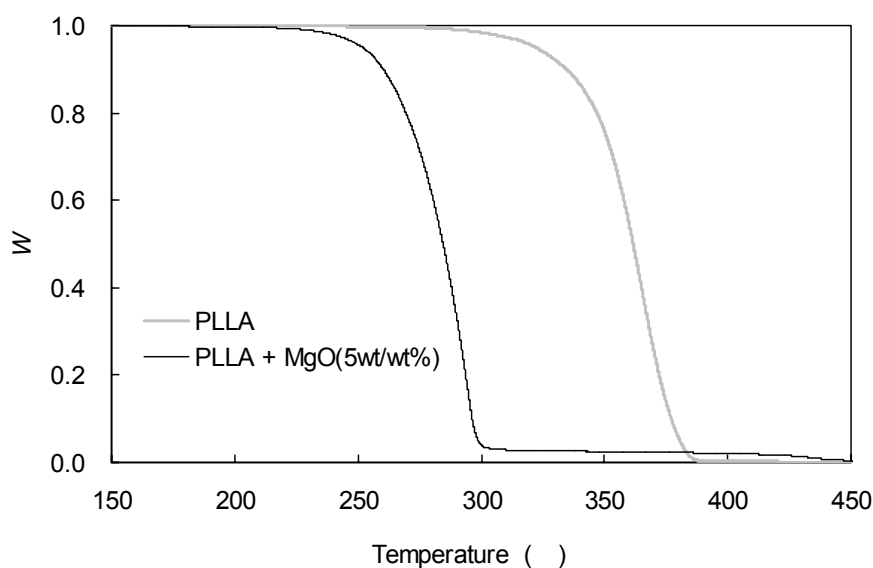


Fig. 89. PLLA への MgO 添加における TG 曲線の変化

10-2 実験方法

UV-C 照射 0,15,30,60 分の PLLA をサンプルとして用いた。これらサンプル 100mg に MgO を 5wt% 添加し、クロロホルム 5ml 中で分散させた。分散後、シャーレに移し、ドラフト内で一晩乾燥させた。その後、40 で 2 時間真空乾燥を行い、ケミカルリサイクルサンプルとした。これらサンプルの分解温度を事前に示差熱/熱重量 (TG/DTA) 測定を行った。さらに、TG スペクトルにおいて 50% の重量減少に達する温度を設定温度とし、その温度での分解生成物の確認を熱分解-ガスクロマトグラフ/質量分析計(Pyro-GC/MS)により行った。これにより、分解生成物からの L,L/D,D ラクチドとメソラクチドの生成比率が確認された。

10-3 分析方法

10-3-1 示差熱/熱重量同時測定(TG/DTA)測定

サンプルフィルムの熱分解試験はセイコーインスツルメンツ株式会社製の

TG/DTA6200 を用いて行った。PLLA/MgO フィルム約 5mg をアルミニウムパン (PNSSC000E30 Open sample Pan 5mm)にとり、窒素気流(100mL/min)下、昇温速度 9 /min で 30 ~ 450 の範囲で測定を行った。

10-3-2 熱分解-ガスクロマトグラフ/質量分析計(Pyro-GC/MS)測定

熱分解反応は、熱分解装置としてフロンティアラボ社製の PY-2020D を装備した GC/MS 分析装置(島津製作所製 GC/MS QP-5050A)を用いて、50 から所定最高温度まで昇温速度 9 /min で行った。分析カラムは、Ultra alloy DB5-MS(0.25mm i.d.x30m, Df-0.25 μ m)を使用し、インジェクション温度: 300 、カラム昇温速度: 5 /min、分析時間: 40min、キャリアーガス: ヘリウム(カラム流入圧: 100kPa)、メイクアップガス流量: 100mL/min、スプリット比: 100/1 として行った。MS 分析はインターフェイス温度を 280 とし、イオン化方法は 70eV で EI (Electron Ionization)法を用いた。スキャン範囲は m/Z=29 ~ 500、スキャンインターバルは 0.5 s で行った。

10-4 実験結果

10-4-1 TG 測定

UV-C 照射済みの PLLA (0、15、30、60 分)に MgO を 5wt/wt%添加した PLLA サンプルの TG 曲線を Fig. 90 に示す。それぞれの PLLA の分子量(Mn)は 41000、22000、13000、9700 であり (Table 6 参照)、分子量の低下とともに TG 曲線も低温側へシフトする傾向が観られた。UV-C 照射 15 分と 30 分のサンプルの分解初期の挙動は、UV-C 照射 0 分とほぼ同じであった。しかし、分解の進行とともに、UV-C 照射 0 分より急速に重量減少挙動を示した。一方、最も分子量の低い UV-C 照射 60 分のサンプルでは、分解の全プロセスに渡り UV-C 照射 0 分より低温で分解が起きた。これは分子量低下の効果だけではなく、分解メカニズムにおける変化の可能性も考えられる。既往

の研究では、MgO を添加した PLLA の熱分解は n 次重量減少を示し、末端からのアンジッピング解重合機構が示されている。これに対し、Fig. 90 の結果は、ポリ乳酸オリゴマー中に多数存在する分子末端が、アンジッピング反応以外の分解に寄与する可能性もありうる。ただし、この変化についてはさらに詳細に動力的検討を加える必要がある。

分解生成物を確認するために、Py-GC/MS を用いて分析を行った。それぞれのサンプルの熱分解温度は Fig. 90 の TG 曲線から決定した。TG での重量減少が 50% に達した時の温度を設定温度として用いた。UV-C 照射 0 ~ 30 分までのサンプルは 283 °C、UV-C 照射 60 分のサンプルは 277 °C に決定した。これらの設定温度での Py-GC/MS の測定結果を次節でのべる。

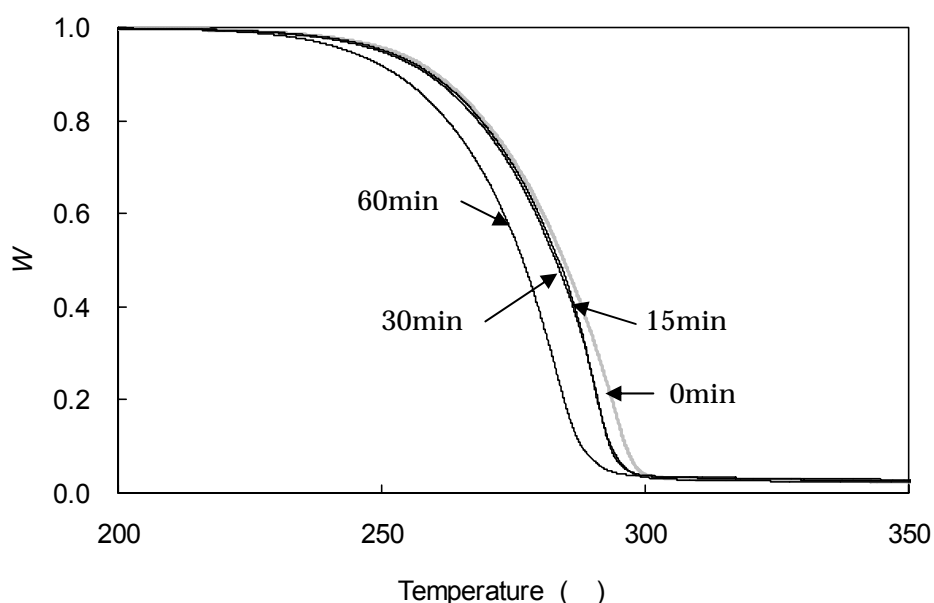


Fig. 90. UV-C 照射 PLLA への MgO 添加における TG 曲線の変化

10-4-2 Py-GC/MS 測定

熱分解生成物の Py-GC/MS による測定結果を Table 22 と Fig. 91 に示す。主な分解生成物としてラクチドが検出された。これらは、L,L、D,D およびメソラクチドに

分類され、UV-C 照射により光劣化が進んだサンプルほど、メソラクチドの分率が高かった。

第6章で、光劣化に伴う PLLA のラセミ化は分子末端で起こる事が示されており、光分解の進行とともに PLLA のアンジッピング反応により生成するラクチド中のメソラクチドの分率が高くなる事が推測される。これが、Table 21 や Fig. 91 のメソラクチドの増加傾向の要因であると考えられる。

Table 22. UV-C 照射 PLLA のケミカルリサイクル時の分解生成物(Py-GC/MS 結果)

	0min	15min	30min	60min
L,L- and D,D-Lactide	94.3%	94.1%	91.6%	89.2%
meso-Lactide	5.7%	5.9%	8.4%	10.8%

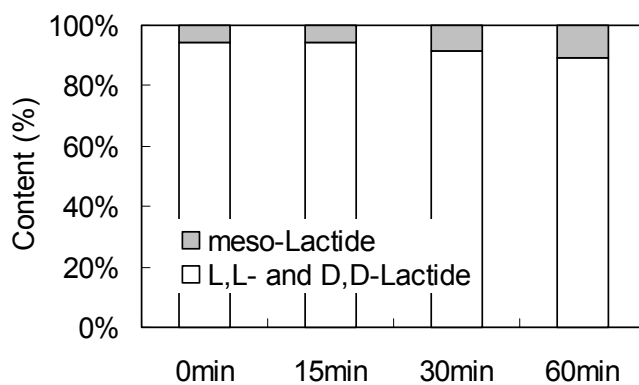


Fig. 91. UV-C 照射 PLLA の Py-GC/MS による熱分解時の分解生成物

10-5 章まとめ

光劣化 PLLA の熱分解によるケミカルリサイクルへの影響の確認を行った。TG/DTA 測定の結果、TG 曲線は光劣化 PLLA では、僅かながら低温側へのシフトが観測された。さらに、この時、分解メカニズムの変化が示唆された。これは、光劣化により PLLA が低分子化し、その際、分子末端が新たに多く生成したためだと考えられる。Pyro-GC/MS による分解生成物の確認から、光劣化が進行した PLLA ほど、meso-Lactide がより増加する傾向が示された。これは、光劣化により分子末端にラセミ化が起こることで、熱分解によるアンジッピング反応時に末端の D-ユニットとその隣の L-ユニットで meso-Lactide を形成したためと推測される。

実際、太陽光による PLLA のラセミ化には、かなりの時間を要すると考えられる事からケミカルリサイクルへの影響は少ないと推測される。ただし、仮に光劣化によってラセミ化が進行した場合でも、熱分解によって回収されるメソラクチドは融点などの違いから容易に L,L-ラクチドから分離除去する事が可能である⁶⁷。

第 1 1 章 結言

PLLA への紫外線照射によってラセミ化が進行する事が初めて確認された。分子量や光学純度の絶対量の変化を精密に解析することにより、分子切断時にラセミ化が起こる事が予測された。また、NMR を用いた分解生成物の tacticity 解析の結果、分子末端においてラセミ化が優位に起こっていることが確認された。

PLLA の光分解反応については、分子量変化に基づく動力学解析より、単純な非自己触媒的ランダム分解反応で進行している事が分かった。これは、熱分解時のアンジッピング反応とも、加水分解時の自己触媒的ランダム分解反応とも異なる反応機構である。

光分解生成物として、乳酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ギ酸エチルが特定された。また、分解生成物中にアクリル酸やその誘導体が確認されなかった事から、ポリ乳酸の紫外線分解は、従来考えられてきた Norrish 型の分解反応機構よりも、Norrish 型の分解反応機構が優先的に起こる事が予測された。これらの結果を元に、紫外線劣化による PLLA の予測される光分解反応機構を提案した。

PLLA の屋外劣化は、太陽光に含まれる UV-B の作用が大きく影響している。今回の検討の結果、UV-B と UV-C の分解反応機構は同様の分解メカニズムを持つことが確認され、屋外での太陽光劣化に対しての加速試験として UV-C による劣化試験評価が有効であることが示された。

さらに、光劣化 PLLA のケミカルリサイクルの影響の確認の結果、PLLA の光劣化では分子末端でラセミ化が優先的に起こる事から、ケミカルリサイクル時の熱分解（アンジッピング反応）によってメソラクチドが光劣化に応じて生成される事が見出された。そして、このメソラクチドは L,L/D,D-ラクチドとの融点や結晶性、有機

溶剤への溶解性等の違いから、ケミカルリサイクルで原料となる L,L-Lactide とは容易に分離されうる。

以上の結果から、PLLA は、光分解反応に伴い確実にラセミ化を引き起こすという新たなメカニズムが確認され、屋外劣化の加速試験として UV-C が有用である事が示された。また、光劣化によるラセミ化は、PLLA の資源循環ではさほど問題の無い範囲である事が示唆された。

研究成果 一覧

投稿論文

1) 雑誌名 : *Polymer Degradation and Stability*, **95**, 1238-1243 (2010).

タイトル : Quantitative Evaluation of Photodegradation and Racemization of Poly(L-lactic acid) under UV-C Irradiation

著者 : Nobuhiko Yasuda; Yan Wang; Takayuki Tsukegi; Yoshihito Shirai; Haruo Nishida

2) 雑誌名 : *成形加工*, (2010). (受理通知済)

タイトル : 二軸混練押出機を用いた水酸化アルミニウム難燃剤を含有したポリ乳酸組成物の精密ケミカルリサイクル

著者 : 附木 貴行, 安田信彦, 柳田大輝, 橋本憲明, 白井 義人, 西田 治男

3) 雑誌名 : *Polymer* (予定)(投稿論文作成中)

タイトル : Determination of Preferential Racemization at Chain-ends on Photodegradation of Poly(L-lactic acid)

著者 : Nobuhiko Yasuda et al.

4) 雑誌名 : *Polymer Degradation and Stability* (予定)(投稿論文作成中)

タイトル : Photodegradation Mechanism and Products from Poly(L-lactic acid) by UV-C Irradiation

著者 : Nobuhiko Yasuda et al.

科学技術雑誌

雑誌名：ケミカルエンジニアリング，55(2)，125-131 (2010)。

タイトル：バイオプラスチックの成分選択的な資源循環技術

著者：西田治男、附木貴行、**安田信彦**、橋本憲明、白井義人

特許出願

特願 2009-009737 (出願日：平成 21 年 1 月 20 日)

発明の名称：ラクチド回収装置および回収方法

発明者：附木貴行、**安田信彦**、橋本憲明、西田治男、白井義人

ポスター賞受賞

プラスチックリサイクル化学研究会(FSRJ)第11回討論会(熊本 平成 20 年 9 月)

タイトル：ポリ乳酸の紫外線照射による光分解挙動の解析

発表者：**安田信彦**、附木貴行、西田治男、白井義人

国際会議プロシーディング

The 1st Federation of Asian Polymer Societies (FAPS) Polymer Congress

(愛知県 2009.10) (審査有)

タイトル：Selective Depolymerization of Polylactic Acid/Commodity
Plastics to L, L-Lactide-High-Speed and Selective Chemical
Recycling of PLLA Blend with Extruder

発表者：Takayuki TSUKEGI, Nobuhiko YASUDA, Hiroki YANAGIDA, Yoshihito
SHIRAI, and Haruo NISHIDA,

学会発表

第 59 回高分子学会年次大会（横浜 2010 年 5 月）

タイトル：ポリ乳酸の紫外線照射による光分解挙動の解析

発表者： 安田信彦、附木貴行、西田治男、白井義人

第 58 回高分子討論会(熊本 2009 年 9 月)

タイトル：ポリ乳酸の紫外線照射による光分解挙動の解析

発表者： 安田信彦、附木貴行、西田治男、白井義人

第 46 回化学関連支部合同九州大会（福岡 2009 年 7 月）

タイトル：ポリ乳酸の紫外線照射による光分解挙動の解析

発表者： 安田信彦、附木貴行、西田治男、白井義人

第 58 回高分子学会年次大会（神奈川 2009 年 5 月）

タイトル：ポリ乳酸の紫外線照射による光分解挙動の解析

発表者： 安田信彦、附木貴行、西田治男、白井義人

第二回グリーンケミストリー研究会講座（東京 2007 年 6 月）

タイトル：使用済みポリ乳酸の酸分解によるケミカルリサイクル

発表者： 安田信彦、西田治男、白井義人

共著発表

第 59 回高分子学会年次大会（横浜 2010 年 5 月）

タイトル：農業機械に使用される PLLA の精密解重合と再重合

発表者： 附木貴行、安田信彦、橋本憲明、白井義人、西田治男、長澤教夫

成形加工シンポジア'09 第 17 回プラスチック成形加工学会秋季大会

(長崎 2009 年 11 月)

タイトル：二軸押出機を用いたポリ乳酸/汎用樹脂から

L,L-lactide へのケミカルリサイクル

発表者： 附木貴行、**安田信彦**、橋本憲明、白井義人、西田治男

高分子討論会 (熊本 2009 年 9 月)

タイトル：熱分解による様々なポリ乳酸組成物の精密解重合への展開

-ポジティブ/ネガティブリストの作成

発表者：附木貴行、**安田信彦**、柳田大輝、橋本憲明、白井義人、西田治男

第 58 回高分子討論会 (熊本 2009 年 9 月)

タイトル：ポリ乳酸の高度資源循環のためのミニマムパスの検討

発表者： 附木貴行、**安田信彦**、柳田大輝、橋本憲明、白井義人、西田治男

FSRJ 第一回夏期研究発表会 (東京 2009 年 6 月)

タイトル：ポリ乳酸/汎用樹脂の

精密ケミカル・マテリアルリサイクルについて

発表者：附木貴行、**安田信彦**、柳田大輝、橋本憲明、白井義人、西田治男

第 58 回高分子学会年次大会 (神戸 2009 年 5 月)

タイトル：ポリ乳酸組成物のケミカルリサイクル：ポジティブ/ネガティブリ

ストの作成

発表者：附木貴行、**安田信彦**、橋本憲明、白井義人、西田治男

グリーンケミストリー研究会 (東京 2009 年 3 月)

タイトル：ポリ乳酸のケミカルリサイクル技術について

発表者： 附木貴行、**安田信彦**、橋本憲明、白井義人、西田治男

第 57 回高分子討論会（大阪 2008 年 9 月）

タイトル：ポリ乳酸組成物のケミカルリサイクル：ポジティブ/ネガティブリス
トの作成に向けて

発表者： 附木貴行、山田泰之、**安田信彦**、白井義人、西田治男

第 57 回高分子学会年次大会（横浜 2008 年 5 月）

タイトル：Extruder によるポリ乳酸のケミカルリサイクル

発表者： 附木貴行、**安田信彦**、白井義人、西田治男

成形加工シンポジア'09 化学工学会 第 73 年会, (静岡 2008 年 3 月)

タイトル：Extruder によるポリ乳酸のケミカルリサイクル

発表者：附木貴行、**安田信彦**、脇坂港、白井義人、西田治男

FSRJ 第 9 回討論会（山梨 2006 年 8 月）

タイトル：ポリ乳酸製食器のアンモニアによるケミカルリサイクル

発表者： 齊藤奈々子、白井義人、脇坂港、附木貴行、**安田信彦**、西田治男

参考文献

- ¹ Kazushi Ohshima, Biomass-based Plastics –Present status and future-, *Journal for the Integrated of Dietary Habits*, **2007**, *18*, 1,3-14
- ² James Lunt, Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers, *Polymer Degradation and Stability*, **1998**, *59*, 145-52.
- ³ Ewa Olewnik, Wojciech Czerwinski, Jacek Nowaczyk, Marie-Odile Sepulchre, Martine Tessier, Slim Salhi, Alain Fradet, Synthesis and structural study of copolymers of L-lactic acid and bis(2-hydroxyethyl terephthalate), *European Polymer Journal*, **2007**, *43*, 1009-19.
- ⁴ Hidetoshi Tohmori, Shingo Inoue, Miwa Miyauchi, Koichiro Higashikawa, Kouji Ohta, Yoshiaki Ninomiya, Hiroshi Shimasue, Shigehiro Ono, Masaru Sugiyama and Nobuyuki Kamata, The Treatment of the Maxillofacial Bone Fractures with the Bioabsorbable Poly-L-Lactide Bone Mini Plate, *The Journal of Hiroshima University Dental Society*, **2005**, *37*, 2, 145-50.
- ⁵ J. Chlopek, A. Morawska-Chochol, C. Paluszkiwicz, J. Jaworska, J. Kasperczyk, P. Dobrzynski, FTIR and NMR study of poly(lactide-co-glycolide) and hydroxyapatite implant degradation under *vivo* condition, *Polymer Degradation and Stability*, **2009**, *94*, 1479-85.
- ⁶ BOS R. R. M., Bone plates and screws of bioabsorbable poly(L-lactide). An animal pilot study, *Br. J. Oral Maxillofac. Surg.*, **1989**, *27*, 467-76.
- ⁷ Hardaning Pranamuda, Yutaka Tokiwa, Degradation of poly(L-lactide) by strains belonging to genus *Amycolatopsis*, *Biotechnology Letters*, **1999**, *21*, 901-5.
- ⁸ Hardaning Pranamuda, Yutaka Tokiwa, Hideo Tanaka, Polylactide Degradation by an *Amycolatopsis* sp., *Applied and Environmental Microbiology*, **1997**, 1637-40.
- ⁹ Steven J.P. McInnes, Helmut Thissen, Namita Roy Choudhury, Nicolas H. Voelcher, New biodegradable materials produced by ring opening polymerization of poly(L-lactide) on porous silicon substrates, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2009**, *332*, 336-44.
- ¹⁰ Jie Ren, Qin-Feng Wang, Shu-Ying Gu, Nai-Wen Zhang, Tian-Bin Ren, Chain-Linked Lactic Acid Polymers by Benzene Diisocyanate, *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, *99*, 1045-9.
- ¹¹ Kwon, S., P.C. Lee., E.G. Lee., Y.K. Chang, and N. Chang, Production of lactic acid by *Lactobacillus rhamnosus* with vitamin-supplemented soybean hydrolysate, *Enzyme and Microbial Technology*, **2000**, *26*, 209-15.
- ¹² Madzingadzo, L., H. Danner, and R. Braun, Process development and optimization of lactic acid purification using electrodialysis, *J. Biotechnology* **2002**, *96*, 223-39.
- ¹³ Toru Motoyama, Takayuki Tsukegi, Yoshito Shirai, Haruo Nishida, Effects of MgO catalyst on Depolymerization of poly-L-Lactic acid to L,L-lactide, *Polymer Degradation and Stability*, **2007**, *92*, 1350-8.
- ¹⁴ Takayuki Tsukegi, Toru Motoyama, Yoshihito Shirai, Haruo Nishida, Takeshi Endo, Racemization behavior of L,L-lactide during heating, *Polymer Degradation and Stability*, **2007**, *92*, 552-59.
- ¹⁵ Haruo Nishida, Tomokazu Mori, Shinya Hoshihara, Yujiang Fan, Yoshihito Shirai, Takashi Endo, *Polymer Degradation and Stability*, **2003**, *81*, 515-23.
- ¹⁶ Koichi Hirao, Yoshie Shimamoto, Yuta Nakatsuchi, Hitomi Ohara, Hydrolysis of poly(L-Lactic acid) using microwave irradiation, *Polymer Degradation and Stability*, **2010**, *95*, 86-8.
- ¹⁷ Ahmad-Faris Mohd-Adnan, Haruo Nishida, Yoshihito Shirai, Evaluation of kinetics parameters for poly(L-lactic acid) hydrolysis under high-pressure steam, *Polymer Degradation and Stability*, **2008**, *93*, 1053-8.
- ¹⁸ Hideto Tsuji, Takashi Saeki, Takayuki Tsukegi, Hiroyuki Daimon, Koichi Fujie, Comparative study on hydrolytic degradation and monomer recovery of poly(L-lactic acid) in the solid and in the melt, *Polymer Degradation and Stability*, **2008**, *93*, 1956-63.
- ¹⁹ D. R. Witzke, R. Narayan, J. J. Kolstad, Reversible kinetics and thermodynamics of the homopolymerization of L-lactide with 2-ethylhexanoic acid Tin(II) salt. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 7075
- ²⁰ F.-D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Moder, O. Wachsen, Thermal decomposition of biodegradable polyester- . Poly(lactic acid), *Polym. Degrad. Stab.*, 1996, *53*, 329-42.

-
- ²¹ Yujiang Fan, Haruo Nishida, Tomokazu Mori, Yoshihito Shirai, Takeshi Endo, Thermal degradation of poly(L-Lactide): effect of alkali earth metal oxides for selective L,L-Lactide formation, *Polymer*, 2004, 45, 1197-205..
- ²² S. Osawa, T. Kidono, T. Ogawa, T. Tsukegi, Effects of sunshine duration and precipitation on the degradation rate of poly(L-lactic acid). *J. Mater. Life Soc.*, **2001**, 13, 73-8.
- ²³ E. Ikada, Photo- and bio-degradable polyesters. Photodegradation behaviors of aliphatic polyesters. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **1997**, 10, 265-70.
- ²⁴ Eiji Ikada, Enhancement of Degradation Rate of Plastics for Suppression of Environmental Pollution by Plastics Waste –Degradation Behaviors of Bio-and Photo-Degradable Plastics-, *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, **1997**, 46, 12, 1347-54.
- ²⁵ Eiji Ikada, Relationship between Photodegradability and Biodegradability of Some Aliphatic Polyesters, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **1999**, 12, 2, 251-6.
- ²⁶ Kiyohiko Tabayashi, Jun-ichi Aoyama, Masafuyu Matui, Takashi Hino, Ko Saito, Dissociative excitation of HCOOH by single-vacuum ultraviolet and two-ultraviolet photon, *Journal of Chemical Physics*, **1999**, 110, 19, 9547-54.
- ²⁷ Hari P. Upadhyaya, Awadhesh Kumar, Prakash D. Naik, Avinash V. Sapre, Jai P. Mittal, Dynamics of OH formation in the dissociation of acrylic acid in its(n, *) and (, *) transitions excited at 248 and 193nm, *Journal of Chemical Physics*, **2002**, 117, 22, 10097-103.
- ²⁸ Mark A. Blitz, Dwayne E. Heard, Michael J. Pilling, Wavelength dependent photodissociation of CH₃OOH Quantum yields for CH₃O and OH, and measurement of the OH + CH₃OOH rate coefficient, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2005**, 176, 107-13.
- ²⁹ A. Copinet, C. Bertrand, S. Govindin, V. Coma, Y. Couturier, Effects of ultravioletlight (315 nm), temperature and relative humidity on the degradation of polylactic acid plastic films. *Chemosphere*, **2004**, 55, 763-73.
- ³⁰ W. Sakai, T. Sadakane, W.Nishimoto, M. Nagata, N. Tsutsumi, Photosensitized degradation and crosslinking of linear aliphatic polyesters studied by GPC and ESR. *Polymer*, **2002**, 43, 6231-38.
- ³¹ Wataru Sakai, Motoi Kinoshita, Minoru Nagata, Naoto Tsutsumi, ESR Studies of Photosensitized Degradation of Poly(L-lactic acid) via Photoionization of Dopant, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2001**, 39, 706-14.
- ³² Kai-Lai G. Ho, Anthony L. Pometto , Paul N. Hinz, Effects of Temperature and Relative Humidity on Polylactic Acid Plastic Degradation¹, *Journal of Environmental Polymer Degradation*, **1999**, 7, 2, 83-92
- ³³ Kai-Lai G. Ho, L. Pometto , Effects of Electron-Beam Irradiation and Ultraviolet Light(365nm) on Polylactic Acid Plastic Films¹, *Journal of Environmental Polymer Degradation*, **1999**, 7, 2, 93-100
- ³⁴ Shuhui Kang, Show Ling Hsu, Howard D. Stidham, Patrick B. Smith, M. Anne Leugers, Xiaozhen Yang, A Spectroscopic Analysis of Poly(lactic acid) Structure, *Macromolecules*, **2001**, 34, 4542-8.
- ³⁵ Eiji Ikada, Yukihiko Takeuchi, Michio Ashida, Possibility of Poly(lactic acid) as a Photodegradable Polymer, *Kobunshi Ronbunshu*, **1992**, 49, 6, 527-33.
- ³⁶ Omer Kantoglu, Turan Ozbey, Olgun Guven, Kinetics of free radical decay reactions in Lactic acid homo and copolymers irradiated, *Radiat. Phys. Chem.*, **1995**, 46, 4-6, 837-41.
- ³⁷ A. Babanalbandi, D. J. T. Hill, J. H. O'Donnell, P. J. Pomery, Andrew Whittaker, An electron spin resonance study on -irradiated poly(L-lactic acid) and poly(D,L-lactic acid), *Polymer Degradation and Stability*, **1995**, 50, 297-304
- ³⁸ Pramono Nugroho, Hiroshi Mitomo, Fumio Yoshii, Tamikazu Kume, Degradation of poly(L-lactic acid) by -irradiation, *Polymer Degradation and Stability*, **2001**, 72, 337-43.
- ³⁹ Satoshi Tomonaga, Satoshi Somiya, Effect of Ultra Violet Ray on Mechanical Properties of Polylactic Acid, *The Japan Society of Mechanical Engineers*, **2007**, 549-50.
- ⁴⁰ Hideto Tsuji, Yoshihisa Echizen, Yoshiro Nishimura, Photodegradation of biodegradable polyesters: A comprehensive study on poly(L-lactide) and poly(-caprolactone), *Polymer Degradation and Stability*, **2006**, 91, 1128-37.
- ⁴¹ Yoshihisa Echizen, Hideto Tsuji, Yoshiro Nishimura, Photodegradation Behavior of Aliphatic Polyesters, *Polymer Preprints, Japan*, **2002**, 51, 5

-
- ⁴² Yong He, Ying Xu, Jia Wei, Zhongyong Fan, Suming Li, Unique crystallization behavior of poly(L-lactide)/poly(D-lactide) stereocomplex depending on initial melt states. *Polymer*, **2008**, *49*, 5670-5.
- ⁴³ A. Babanalbandi, D.J.T. Hill, A. K. Whittaker, Volatile products and new polymer structures formed on ⁶⁰Co γ -radiolysis of poly(lactic acid) and poly(glycolic acid), *Polymer Degradation and Stability*, **1997**, *58*, 203-14.
- ⁴⁴ J.-S. Yoon, I.-J. Chin, M.-N. Kim, Ch. Kim, Degradation of Microbial Polyesters: A Theoretical Prediction of Molecular Weight and Polydispersity. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 3303-3307.
- ⁴⁵ F. -D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Möder, O. Wachsen, Thermal decomposition of biodegradable polyesters-II. Poly(lactic acid), *Polym. Degrad. Stab.*, **1996**, *53*, 329-42.
- ⁴⁶ K. Hirao, Y. Shimamoto, Y. Nakatuchi, H. Ohara, Hydrolysis of poly(L-lactic acid) using microwave irradiation. *Polym. Degrad. Stab.*, **2010**, *95*, 86-8.
- ⁴⁷ Masanobu Ajioka, Katashi Enomoto, Kazuhiko Suzuki, Akihiro Yamaguchi, Basic Properties of Polylactic Acid Produced by the Direct Condensation Polymerization of Lactic Acid, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1995**, *68*, 2125-31.
- ⁴⁸ Jeffrey J. Kolstad, Crystallization Kinetics of Poly(L-lactide-co-meso-lactide), *Journal of Applied Polymer Science*, **1996**, *62*, 1079-91.
- ⁴⁹ S. Baratian, E. S. Hall, J. S. Lin, R. Xu, J. Runt, Crystallization and Solid-State Structure of Random Polylactide Copolymers: Poly(L-lactide-co-D-lactide)s, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 4857-64.
- ⁵⁰ H. Nishida, M. Yamashita, M. Nagashima, N. Hattori, T. Endo, Y. Tokiwa, Theoretical prediction of molecular weight on auto-catalytic random hydrolysis of aliphatic polyesters. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 6595-601.
- ⁵¹ A.J. Amass, K.L.R. N'Goala, B.J Tighe, F. Schue, Polylactic acids produced from L- and DL-lactic acid anhydrosulfite: stereochemical aspects, *Polymer*, **1999**, *40*, 5073-8.
- ⁵² Francois Chabot, Michel Vert, Stella Chapelle, Pierre Granger, Configurational structures of lactic acid stereocopolymers as determined by ¹³C-¹H n.m.r.
- ⁵³ Daniela Pappalardo, Liana Annunziata, Claudio Pellecchia, Living Ring-Opening Homo- and Copolymerization of ϵ -Caprolactone and L- and D,L-Lactides by Dimethyl(salicylaldiminato)aluminum Compounds, *Macromolecules*, **2009**, *42*, *16*, 6056-62.
- ⁵⁴ J.E. Kasperczyk, HETCOR NMR study of poly(rac-lactide) and poly(meso-lactide), *Polymer*, **1999**, *40*, 5455-8.
- ⁵⁵ Khalid A. M. Thakur, Robert T. Kean, Eric S. Hall, Jeffrey J. Kolstad, Eric J. Munson, Stereochemical Aspects of Lactide Stereo-Copolymerization Investigated by ¹H NMR: A Case of Changing Stereospecificity, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 1487-94.
- ⁵⁶ Khalid A. M. Thakur, Robert T. Kean, Mark T. Zell, Brian E. Padden, Eric J. Munson, An alternative interpretation of the HETCOR NMR spectra of poly(lactide), *Chem. Commun.*, **1998**, 1913-4.
- ⁵⁷ M. Bero, J. Kasperczyk, Z. J. Jedlinski, Coordination polymerization of lactides, 1 structure determination of obtained polymers. *Makromol. Chem.*, **1990**, *191*, 2287-96.
- ⁵⁸ Pei-Hua He, Yan Wu, Ruo-Feng Wu, Computer simulation of stereochemical structure of biodegradable poly(D,L-lactide-co-L-lactide), *Current Applied Physics*, **2007**, *7SI*, e63-367
- ⁵⁹ J. Belleney, M. Wisniewski, A. Le Borgne, Influence of the nature of the ligand on the microstructure of poly D,L-lactides prepared with organoaluminum initiators, *European Polymer Journal*, **2004**, *40*, 523-30.
- ⁶⁰ R. G. W. Norrish, C. H. Bamford, Photodecomposition of Aldehydes and ketons. *Nature*, **1936**, *138*, 1016.
- ⁶¹ R. G. W. Norrish, C. H. Bamford. Photo-decomposition of Aldehydes and ketons. *Nature*, **1937**, *140*, 195-6.
- ⁶² Nathalie Karpel Vel Leitner, Marcel Dore, Hydroxyl radical induced decomposition of aliphatic acids in oxygenated and deoxygenated aqueous solutions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1996**, *99*, 137-43.

-
- ⁶³ Arthur Kammeyer, Teunis A. Eggelte, Henk Overmars, Albert Bootsma, Jan D. Bos, Marcel B.M. Teunissen, Oxidation breakdown and conversion of urocanic acid isomers by hydroxyl radical generating systems, *Biochimica et Biophysica Acta*, **2001**, 1526, 277-85.
- ⁶⁴ Marc Tedetti, Kimitaka Kawamura, Masahiro Narukawa, Fabien Joux, Bruno Charriere, Richard Sempere, Hydroxyl radical-induced photochemical formation of deicarboxylic acids from unsaturated fatty acid (oleic acid) in aqueous solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2007**, 188, 135-9.
- ⁶⁵ Jiang Huang, Melissa S. Lisowski, James Runt, Crystallization and Microstructure of Poly(L-lactide-co-meso-Lactide) Copolymers, *Macromolecules*, **1998**, 31, 2593-9.
- ⁶⁶ Hideto Tsuji, Yoshito Ikada, Properties and morphologies of poly(L-lactide): 1. Annealing condition effects on properties and morphologies of poly (L-lactide), *Polymer*, **1995**, 36, 14, 2709-716.
- ⁶⁷ Yutaka Tokiwa, Bioprocess and Biodegradable Plastics, *Journal of Environmental Biotechnology*, **2004**, 4, 1, 5-17

謝辞

本研究を行う機会と環境を与えて下さり、研究に対する御指導、御助力を惜しみなく下さいました、九州工業大学大学院 生命体工学研究科 白井義人教授、そして、本研究に対して、高分子や光に関する専門的知識と専門的解析技術を御教授頂きました、九州工業大学 エコタウン実証研究センター 西田治男教授、附木貴行博士に感謝の意を表します。長い間、温かい目で見守って頂いた事には、大変有難く思っております。また、研究を行うに当たって御助言、御協力頂きました、九州工業大学 エコタウン実証研究センター 安藤義人准教授に深く感謝致します。研究に行き詰ったときの貴重な意見には助けられました。そして、お忙しい中、審査と御助言を頂きました、九州工業大学大学院 生命体工学研究科 脇坂港准教授、九州工業大学大学院 生命体工学研究科 加藤珠樹准教授、近畿大学 産業理工学部 河濟博文教授には深く御礼を申し上げます。先生方の御蔭で論文をより良い形に作り上げる事が出来ました。

本研究を行うに当たって、試料と技術の御提供を頂きました、武蔵野化学研究所 谷口正明様に厚く御礼申し上げます。貴重な試料や技術を頂けた事により、精密な解析評価を行う事が出来ました。

橋本憲明様(元：九州工業大学 エコタウン実証研究センター 非常勤講師)、白井研究室卒業生 柳田大輝様には、エクストルーダーを用いたポリ乳酸の循環利用の検討で御協力、御助言を頂きながら、様々な議論をさせて頂きました。そして、研究を進めるにあたり白井研究室の諸先輩をはじめ、在学生、卒業生に多大の御協力を頂きました。

お世話になった皆様に心から感謝致し謝辞を表わします。