

紫外線照射によるポリ乳酸の分解挙動の解析

(九工大院・生命体) (学) 安田信彦、(九工大 ETC) 附木貴行、(正) 西田治男*
(九工大院・生命体) 白井義人

【緒言】 ポリ乳酸 (PLLA) は、屋外で使用される場合、紫外線劣化を受けることが知られている。通常、太陽光は UVA (400~315nm) と UVB (315~280nm) の波長範囲の紫外線を含み、これらの光により分子鎖切断など、複数の劣化反応が進行すると報告されている。本研究は、ポリ乳酸のケミカルリサイクルを行う際の光劣化の影響を評価することを目的とする。今回、上記の光による分解の加速試験として、より短波長の UVC (280nm 未満) の紫外線照射試験を行い、照射に伴う化学変化について調べた。

【実験】試験サンプル ポリ乳酸 ($M_n = 60000$ 、 $M_w = 130000$) フィルムは小型テストプレス機を用いて作成した。フィルム作成条件は、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。

紫外線照射試験 紫外線照射試験の概要を Fig.3 に示す。UVC ランプ (GL15) の出力は Fig.1 に示したように、波長 253.7nm において最大出力となる。ポリ乳酸フィルムの吸収波長は、Fig.2 に示したように、UVC の最大出力波長に近い範囲に強い吸収があり、UVC による加速分解が可能である。

ポリ乳酸フィルムに、室温 (25) 下、紫外線強度 $4.3\text{mW}/\text{cm}^2$ で UVC を照射した。照射は、3~24 h と 1~10 day の 2 つのサイクルパターンで行い、適時サンプル回収を行った。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。

分析方法 回収したフィルムサンプルは、それぞれ、精密天秤を用いて重量測定、GPC による数平均 (M_n) および重量平均分子量 (M_w) の測定を行なった。さらに、1 N- NH_3 水溶液を用いて常温、24 時間の条件で乳酸単位まで分解し、得られた乳酸の光学純度を光学分割カラムを装着した HPLC を用いて測定した。

【結果】 Fig.4 に UVC 照射に伴うポリ乳酸フィルムの重量変化を示した。照射時間とともに重量は徐々に減少し、24 時間後、約 6% の重量損失が確認された。

Fig.5 には、照射に伴う M_n の変化を示している。対照サンプルの分子量変化がわずかであるのに対し、照射サンプルは最初の 3 時間で急激に低下し 5000 以下のオリゴマーに変化した。その後は徐々に低下していった。 M_w の変化も M_n と同様の変化が観

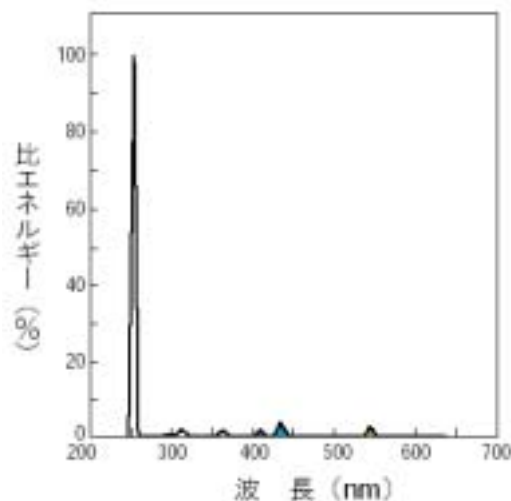


Fig. 1. UVC ランプの波長領域データ

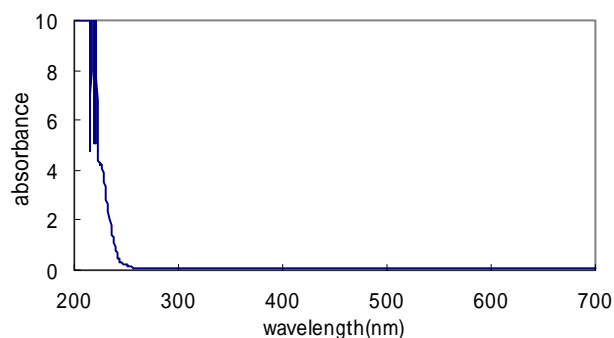


Fig. 2. ポリ乳酸フィルムの紫外線吸収波長

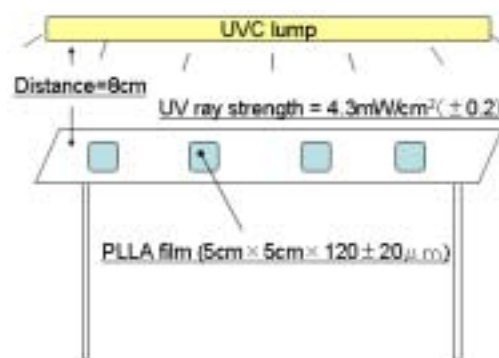


Fig. 3. UVC 照射試験装置

測された。

Fig.6には、乳酸ユニットの光学純度の変化を示している。光学純度は、重量変化と同様にUVCの照射とともに徐々に低下し、24時間後L-体純度90%まで低下した。一方、対照サンプルのL-体純度はほとんど変化が認められなかった。

Fig.7には、紫外線照射による形態変化を示したもので、1日で崩壊し10日後にはフィルム形態を呈していなかった。10日後のサンプルから水で抽出した成分のL-体純度をFig.8に示した。水抽出成分のL-体純度が50%以下まで低下したのに対し、未抽出成分(PLLA)のL-体純度は、約6%の低下に留まった。

【考察】Fig.4~8の結果より、乳酸ユニットの光学純度の低下は低分子量成分、とりわけ水溶性を示す極めて低重合度の成分で起こり易いことが示唆された。Fig.4の重量減少は、気化可能な低分子量成分において高次の分解反応が進行したことを示唆しており、この過程で進行する分解反応機構と光学純度低下との関係を明らかにする必要がある。

Fig.4と6でL-体純度が徐々に低下していったのに対して、Fig.5の M_n の変化は、最初の3hで大きく低下し、後はなだらかに低下していった。この結果から、光照射の初期にランダム分解が進行し、 M_n が急速に低下し、その後、L-体純度の低下が加速すると考えられる。従って、低分子量成分ほど光学純度が低下しやすいことを示している。



Fig. 7. UVC 照射時間での概観の変化

ラセミ化がランダム分解反応に伴って進行しているならば、Dユニットは、オリゴマーの分子末端に局在することが考えられ、一方、低分子量成分自体がラセミ化しやすいならば、乳酸自身のラセミ化速度が大きいと考えられる。今後、NMR分析などにより、これらを明らかにしていく。

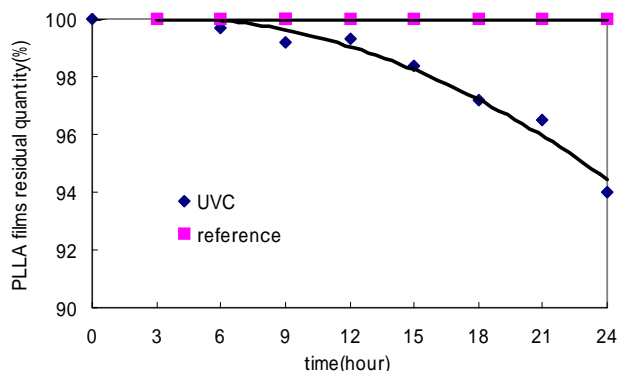


Fig. 4. UVC 照射前後の重量変化

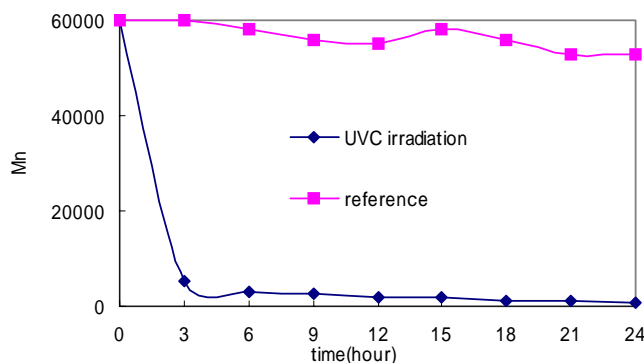


Fig. 5. UVC 照射時間と M_n の関係

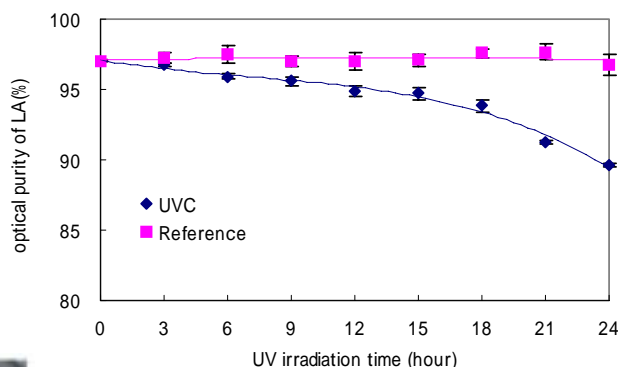


Fig. 6. UVC 照射時間と光学純度の関係

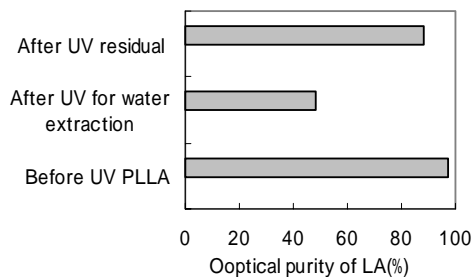


Fig. 8 高分子と低分子の光学純度の変化