
超臨界CO₂を用いたポリ乳酸の加工技術

Poly lactide Processing Technology Using Supercritical CO₂

根本 太一*
Taichi NEMOTO

田中 千秋*
Chiaki TANAKA

熊井 秀充*
Hidemitsu KUMAI

要 旨

バイオ素材かつ生分解性を有するポリ乳酸（PLA）は、石油由来材料の代替として注目されているが、成形加工が困難であり、普及が進んでいない。リコーはポリ乳酸を普及させるため、超臨界二酸化炭素を用いて高分子量ポリ乳酸の連続合成技術の開発、および発泡ポリ乳酸シートを開発を行った。高分子量ポリ乳酸の連続合成技術は、超臨界二酸化炭素によってポリ乳酸が可塑化されることを活用し、達成した。重合反応中に起こる副作用を抑制できたためと推察する。また、PLAiR（プレアー）と命名した発泡ポリ乳酸シートは、超臨界二酸化炭素を用いた樹脂成形技術に特徴がある。均一に発泡させたPLAiRは、食品容器に求められる剛性を提供できる。

ABSTRACT

Poly lactide (PLA), which is a bio-based and biodegradable material, has been attracting attention as an alternative to petroleum-derived materials. However, it is difficult to mold, so it has not been widely used. Utilizing the fact that PLA is plasticized by scCO₂, we have developed a continuous synthesis process for high-molecular-weight PLA. It is speculated that this process is feasible, because the side reaction occurring during the polymerization could be suppressed.

We have also developed a uniformly foamed PLA sheet using scCO₂. This uniformly foamed PLA sheet (which we named PLAiR) can achieve the rigidity required for food containers.

* Ricoh Futures BU PLAiR事業センター
RICOH Futures BU, PLAiR Business Center

1. 背景と目的

1-1 はじめに

ポリ乳酸 (PLA) は、トウモロコシやサトウキビ等から得られる糖やでんぷんを原料として製造されるバイオマスポリマーである。地球温暖化防止、石油資源枯渇対策、循環型社会の形成という観点から、ポリ乳酸は石油由来材料の代替として多くの注目を集めている¹⁾。また、工業用コンポスト条件で分解するといった生分解性や、生体適合性を有することから再生医療用ベースポリマーといった高付加価値製品にまで、幅広く用途展開できることも魅力であるが、以下の理由で普及が進んでいない。

1. ポリ乳酸は融点以上に加熱した際に分解しやすく、成形加工に適した熔融特性を得るためには、しばしば改質が必要となる場合がある。
2. ポリ乳酸は熔融粘度が低く、熔融張力を必要とするブロー成形や発泡成形には適さない²⁾。

ポリ乳酸は、上記成形加工に適した熔融特性を得るために他の石油由来プラスチックを併用した場合、生分解性等に課題が生じる。よって、リコーはポリ乳酸を普及させるため、超臨界二酸化炭素を用いて以下の開発を行った。

1. 高分子量ポリ乳酸の開発

成形加工に適した熔融特性を獲得するため、ポリ乳酸の高分子量化を検討した。

2. 発泡ポリ乳酸シートの開発

ポリ乳酸中に均一に分散させたフィラーを核に、超臨界二酸化炭素で発泡させたポリ乳酸シート (PLAiR) を開発した。PLAiRは、ポリ乳酸の使用量を抑制し、かつ成形加工品に求められる強度を有する。

1-2 ポリ乳酸の製造方法

応用展開の拡大が期待されるポリ乳酸は、一般的に下記2つの方法で得られる。

- ・ 乳酸の縮重合
- ・ ラクチド (乳酸の環状二量体) の開環重合

前者は原材料が乳酸であるため、得られるポリマーはpolylactic acidと称し、後者はラクチドが原料のためpolylactideと称するが、いずれもPLAと略される。

「polylactic acid」の生産例として、高沸点溶液中の重縮合反応が挙げられるが³⁾、脱溶媒工程が必須となる。

一方、「polylactide」は溶液を用いずにポリ乳酸を得ることができるため、アメリカのNatureWorks社、欧州のTotalEnergies Corbion社、中国のHisun Biomaterials社、BBCA社など多くのポリ乳酸メーカーは中間材料のラクチドを経て、polylactideを生産している。

1-3 ポリ乳酸の課題

ポリ乳酸の原料はカーボンニュートラルであるが、製造時の二酸化炭素の排出量や燃焼時の二酸化炭素排出量はゼロとはならない⁴⁾⁶⁾。したがって、循環型社会を目指すためには、ポリ乳酸製品であっても「ケミカルリサイクルやマテリアルリサイクルが可能な製品」が望ましい。従来、シートやフィルム用途では、ポリ乳酸を成形加工しやすいように、他のポリマーとブレンドする等の改質が行われることがありリサイクル性に課題があった。

そこで、リコーは、リサイクル性を考慮し、ポリ乳酸99 wt%からなるPLAiRを開発し、テスト販売を開始した。

PLAiRのリサイクルの循環図をFig. 1に示す。



Fig. 1 Circulation diagram of PLAiR.

2. ポリ乳酸の超臨界二酸化炭素による改質技術

2-1 超臨界二酸化炭素について

2-1-1 超臨界流体について

超臨界流体は、物質の1つの状態である。

「密度が圧力の変化に応じて変化する流体」を圧縮性流体と呼ぶ。一般的な相図を用いて圧縮性流体について説明する (Fig. 2)。

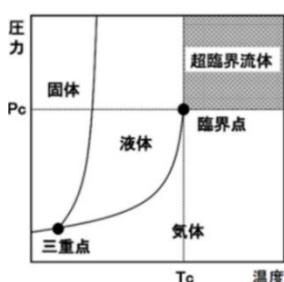


Fig. 2 Phase diagram of compressible fluid (Model).⁶⁾

相図の中にある超臨界流体とは、固体、液体、気体に並ぶ第4の状態であり、その定義は、臨界温度 (T_c)、臨界圧力 (P_c) をともに超えた領域と定義される (Fig. 2)。二酸化炭素を含む代表的な各物質の臨界点をTable 1に示す。

Table 1 Critical temperature (T_c) and critical pressure (P_c) of the substance.⁵⁾

物質名	臨界温度 (K)	臨界圧力 (MPa)
水素	33.2	1.3
窒素	126.2	3.4
酸素	154.6	5.0
二酸化炭素	304.2	7.4
メタン	190.6	4.6
エタン	305.3	4.9
プロパン	369.8	4.3
エチレン	282.7	5.1
水	647.3	22.1
メタノール	512.6	8.1
エタノール	516.2	6.4

超臨界流体は、以下の特徴を兼ね備えており、「液体並みに高密度な蒸気」という表現に近い。

- 液体的性質 (高密度なため溶解力を持つ)
- 気体的性質 (拡散性が高い)

2-1-2 超臨界二酸化炭素について

圧縮性流体の中でも、二酸化炭素は臨界温度が304.2 Kと室温付近にあり、臨界圧力も7.38 MPaと比較的低いことから、容易に超臨界状態にできる。

超臨界二酸化炭素の特徴として、有機物との相溶性が高いことが挙げられ、低分子化合物を溶解できるため、抽出技術に応用されている^{7,8)}。

また、樹脂中に拡散した二酸化炭素が、樹脂の可塑剤として機能し、ガラス転移温度を低下させることが報告されている⁹⁾。また、樹脂の種類によって、超臨界二酸化炭素の溶解性は異なることも知られている¹⁰⁾。Leiらは二酸化炭素と親和性の異なるセグメントを有するブロック共重合体を合成し、これがマイクロ相分離構造を形成することによって、発泡状態が制御できることを見出した¹¹⁾。発泡状態の制御は、樹脂の構造による超臨界二酸化炭素の相溶性の差に起因すると考えられる。

2-2 超臨界二酸化炭素を用いたポリ乳酸の低温流動化

我々は超臨界二酸化炭素を用いた加工技術を検討した。理由は、ポリ乳酸は分子構造がシンプルであり、繰り返し単位におけるエステル基の比率が高いため、二酸化炭素との親和性が高いと考えたからである。

初めに、ポリ乳酸と二酸化炭素の親和性を確認するため、ポリ乳酸が超臨界二酸化炭素によって液状化する様子を耐圧ビューセルから目視観察した (Fig. 3)。サファイヤ製の観察窓がある耐圧容器に顆粒状のポリ乳酸を入れ、超臨界二酸化炭素下 (40°C, 10 MPa) でポリ乳酸が液状化する様子が分かった。その際にポリ乳酸の容積が増えたことを確認したが、ポリ乳酸に超臨界二酸化炭素が含侵したと考えられる。さらに耐圧ビューセル下部に設置

した攪拌子で液状化したポリ乳酸を攪拌したところ、その液面が波立つことも確認した。ポリ乳酸と超臨界二酸化炭素は、想定どおり親和性の高い組み合わせであることが確認できたため、次に超臨界二酸化炭素を用いたポリ乳酸の加工技術について検討を行った。

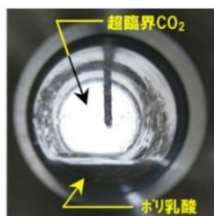


Fig. 3 Observation of poly(lactide) in a pressure-resistant view cell.

3. 高分子量ポリ乳酸

3-1 開発の狙い

前述のとおり、リサイクル性を考慮したポリ乳酸素材開発のためには、ポリ乳酸自体に、成形加工に適した溶融特性を付与する必要がある。

ここでの溶融特性とは、樹脂の溶融張力¹²⁾やひずみ硬化性¹³⁾を指し、樹脂の溶融成形（発泡、フィルム、繊維など）において、形状を制御し、効率よく生産するために重要である。なお、ひずみ硬化性とは、材料の伸長時にある時間（ひずみ量）で、急に粘度が増加する性質のことである。

上記課題に対し、我々は高分子量ポリ乳酸を開発した。「樹脂にひずみ硬化性を付与するための一般的な手段」（Table 2）を基に理由を説明する。

Table 2 Methods to improve strain-hardening properties.¹⁴⁾

1. プロセス条件	①プロセスの速度を速くする
	②温度を下げる
2. ポリマーの一次構造	③高分子量のポリ乳酸を選択する
	④ポリ乳酸に分岐構造を導入する
3. 材料	⑤Tgの高い材料を加える
	⑥可塑剤を減らす

我々は、③ポリ乳酸の高分子量化に着目した。それ以外の選択枝は下記のように考える。

①②プロセス条件の変更は、他のプロセス条件やパラメーターに対してトレードオフ項目となる場合が多い。

④ポリマーの一次構造を変更する場合は、リサイクル性が犠牲になる可能性がある。

⑤⑥前述のとおりポリ乳酸以外の材料を含まないことが好ましい。

そこで我々は③高分子量のポリ乳酸を得るために、超臨界二酸化炭素中でのポリ乳酸の合成を試みた。

一般的には、ポリ乳酸は、開始剤と呼ばれるアルコールなどの活性水素を開始点として、金属触媒の存在下でラクチドの開環重合が進行することで得られる¹¹⁾。

ポリ乳酸の分子量は、「開始剤」と「ラクチド」のモル比率で制御を行うことが一般的である。しかし、特に高分子量のポリ乳酸を得ようとした際に、狙いの分子量に対して分子量が低くなる場合がある。考えられる要因を以下に挙げる。

- せん断による分子鎖切断

ポリマーの粘度上昇に伴い、攪拌などのせん断ストレスが大きくなるため、分子鎖切断が起こりやすくなることが知られている^{14,15)}。

- 攪拌効率の低下による熱分解

ポリマーの粘度上昇に伴い、攪拌効率が低下すると、熱源付近の物質交換が不十分になる。その結果、局所過熱が生じ熱分解が起きる¹⁵⁾。

いずれも、特に重合反応の後半で起こりやすく、分子量低下の原因となりうる。

3-2 超臨界二酸化炭素によるポリ乳酸の粘度低下

高分子量ポリ乳酸を得るためには、前述の副反応を抑制する必要がある。我々は超臨界二酸化炭素が持つ「ポリ乳酸を可塑化する効果」に着目し、重合方法に応用することを考えた。

まず、超臨界二酸化炭素の有無で、開環重合に伴う粘度上昇の違いを以下のとおり確認した。

1. 「攪拌トルク - 粘度」の検量線の作成

攪拌翼にトルクセンサーを取り付けた，内容積500 mlの耐圧容器を準備する．あらかじめ標準粘度液を使用し，装置の攪拌トルク (N・m) とその時の粘度 (Pa・s) について検量線を作成し，攪拌機のトルク値から，内容物の粘度を求めた．

2. バッチ装置でのポリ乳酸合成と粘度測定

- (1) 耐圧容器にラクチド (L体) と開始剤として1-ヘキサノール，触媒として2-エチルヘキシル酸スズをラクチドに対して200 ppm仕込み，加熱を行った．開始剤は，ラクチドに対するモル比で，分子量を制御する．
- (2) 容器を加熱し，(1)項で仕込んだ内容物が110℃に到達した際に，容器内圧力が7 MPaになるまで液化二酸化炭素を導入した．
- (3) (2)項と同じタイミングで攪拌を開始した．重合開始 (0分) として攪拌トルク値を経時で測定した．
- (4) 内容物が190℃の時に圧力は10 MPaとなった．これ以降，内容物の温度が190℃となるように加熱温度を調整した．反応開始後90分以内で攪拌トルク値が最大を示す^{13,15)} ので，それを記録した．

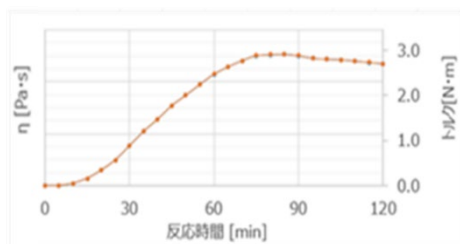


Fig. 4 Viscosity during polymerization reaction.

3. 分子量と粘度の関係

ラクチド (L体) と開始剤である1-ヘキサノールの比率を変更し，分子量の異なるポリ乳酸を合成した．その時に分子量と粘度の関係を攪拌トルク値より求めた (Fig. 5) ．

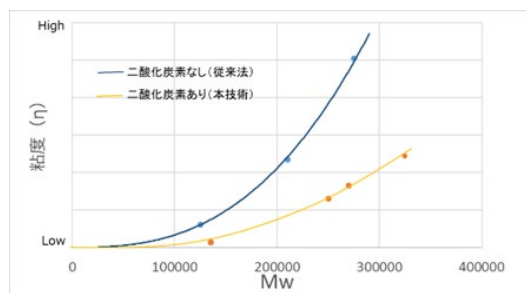


Fig. 5 Relationship between melt viscosity and molecular weight.

超臨界二酸化炭素を用いる本技術は，従来法と比較して高分子量化を困難にする要因である重合時の粘度を約1/3に低減できることが分かった．

3-3 連続重合プロセスでの重合試験

上記知見を基に，二軸押出機からなる連続重合設備を設計した (重合能力：1 kg/hr) ．設備の構成を示す (Fig. 6) ．

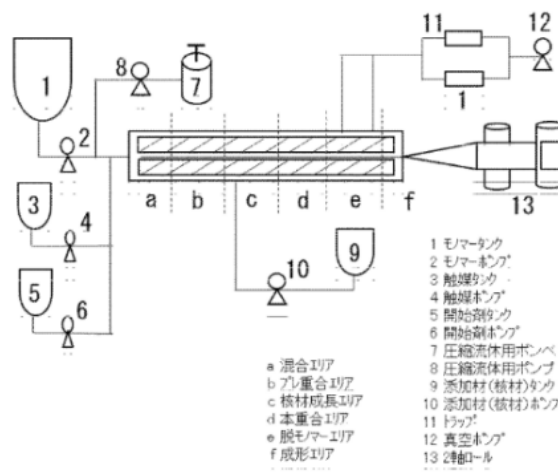


Fig. 6 Equipment Overview.^{15,16)}

本設備を用いて，開始剤に1-ヘキサノール，触媒に2-エチルヘキシル酸スズ (200 ppm) を用いて下記の重合手順でL-ラクチドの開環重合を行った．

- (1) タンク1から供給されるL-ラクチドに，ポンプ7から供給される超臨界二酸化炭素 (ラクチドに対して5 wt%) をあらかじめ混合する．

(2) タンク5から開始剤を、タンク3から触媒を加え、二軸押出機で反応を行った。反応時間は2時間となるように各材料の流量を調整した。押出機の加熱温度は190℃に設定し、押出機内の圧力は10 MPaを示した。

超臨界二酸化炭素を加えることで、ポリスチレンスタンダード換算のGPC測定で、重量平均分子量が30万から40万のポリ乳酸の連続合成に成功した。ポリ乳酸の高分子量化は、添加剤などを用いずにひずみ硬化性を発現できる手段として、後述する発泡ポリ乳酸シート (PLAiR) への展開が期待できる。

4. PLAiR(発泡ポリ乳酸シート)

4-1 技術概要

PLAiRは、ポリ乳酸を均一に発泡させたシートである。発泡させることで、ポリ乳酸の使用量を抑えることができ、環境負荷低減につながると考えている。その際、容器などに成形できる強度と発泡倍率を実現するために、シートの発泡構造を制御することが重要である。

そこで、本技術は超臨界二酸化炭素によるポリ乳酸の可塑化効果を利用する。以下にPLAiRの製造方法の概念図を示す (Fig. 7)。

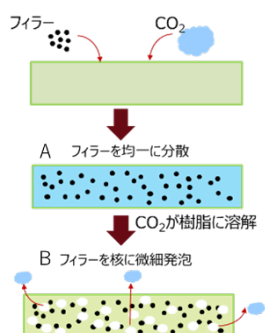


Fig. 7 Outline of manufacturing method of PLAiR.

以下に「ポリ乳酸中にフィラーを均一分散させる技術」と「フィラーを核に均一発泡させる技術」について説明する。

4-2 発泡材料(フィラー混練技術)

我々は発泡状態を制御する目的で、ポリ乳酸にフィラーを均一に分散させたので、以下に説明する。

フィラーを用いることで均一な発泡ができることが知られている¹⁶⁻¹⁸⁾。これらは、高压セルを用いたポリ乳酸のバッチ発泡を行ったものである。発泡核剤に、ナノセルロースを用い、均一な発泡を形成している。我々は、容器などへ成形が可能となるシート形状での提供を目標とした。

以下に、発泡材料を得るためのフィラー混練技術について説明する。

ポリ乳酸は融点 (180℃) 以上で混練した場合に、急激に粘度が低下することから、フィラーの分散が難しい。

これに対し、本プロセスでは超臨界二酸化炭素を添加することで、ポリ乳酸の融点以下でもフィラーの混練が可能となる (Fig. 8)。



Fig. 8 Characteristics of kneading technology in the presence of scCO₂.

実際に、ポリ乳酸にフィラーを混練する工程での超臨界二酸化炭素添加の効果を確認した。具体的には、ポリ乳酸に炭酸カルシウムを50 wt%加えて混練を行った。ポリ乳酸は炭酸カルシウムなどのアルカリ存在下で分解しやすいことが知られており¹⁸⁻²⁰⁾, Table 3の試験では、超臨界二酸化炭素の添加有無などの混練条件によるポリ乳酸の分子量減少率を求めた。

[試験方法]

L/Dが48，口径42 mmの二軸押出機を使用して
 フィラーとして炭酸カルシウムを50 wt%添加し
 混練した。

その混練前後の分子量変化を求めた。

Table 3 Decrease in molecular weight due to kneading.

GPC 測定	Mw($\times 10^3$) 分子量低下率(%)	本技術			Ref
		120°C,12MPa	150°C,7MPa	190°C,3MPa	190°C(常圧)
		136	105	99.5	82.2
		24.4	41.7	44.7	54.3

・ 二酸化炭素添加の効果

同じ混練温度（190°C）で，二酸化炭素の添加
 有無を比較した場合，二酸化炭素添加の水準
 で分子量の減少率が約10%小さい。ポリ乳酸が
 二酸化炭素によって可塑化され，混練時に樹脂
 にかかるストレスを抑制できたためと推定
 する。

・ 温度を下げる効果

超臨界二酸化炭素を加えた系では（本技術），
 ポリ乳酸の融点（170°C－180°C）以下で混練
 でき，混練温度を下げることで，分子量の減
 少率が抑制できることが分かった。

なお，二酸化炭素を加えない系では，攪拌ト
 ルクが上昇したため，温度を下げた実験がで
 きなかった。

4-3 発泡技術

4-3-1 フィラー種の検討

発泡シートを製造する上で，二酸化炭素添加量
 が多いとシート表面の平滑性が損なわれることが別の
 検討で分かっていた。そのため，少ない二酸化炭素
 量で発泡させることが必要であった。そこでフィ
 ラーが発泡挙動に与える影響を確認した。代表的な
 フィラー（2種）について，二酸化炭素の添加量
 を変更し，下記の手順でバッチ発泡試験を行った。

- (1) 100 mlの耐圧セルに，あらかじめフィラーを
 混練したポリ乳酸試験片（重さ6 mg）を入れた。
- (2) 規定量の二酸化炭素をセル内に導入し，耐圧
 セルを180°Cに昇温した。
- (3) 試験片に二酸化炭素を120分間含浸させ，冷
 却速度1°C/min程度で発泡温度（140±2°C）
 まで冷却した。
- (4) 発泡温度140°Cで10分間保持させた後，セル
 内の圧力を1 secで大気圧まで降圧させ，サン
 プルを発泡させた。

得られた発泡サンプルの断面観察から，発泡径を
 求めた（Fig. 9）。

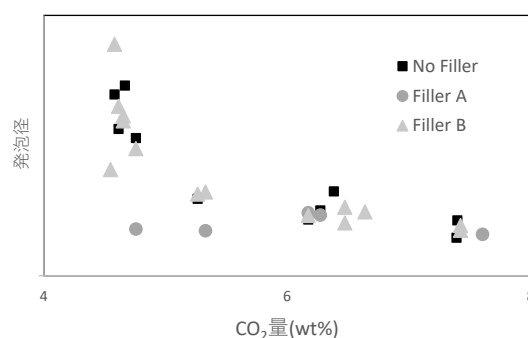


Fig. 9 Relationship between Foaming Diameter and amount of CO₂ with filler.

Fig. 9に示すとおり，フィラーを用いない，また
 はフィラーBを用いた場合，二酸化炭素添加量が少
 ないと，発泡径が大きくなってしまいう一方，適切
 なフィラーを選択することで，二酸化炭素量を減ら
 しても発泡径の増大を抑えられることが分かった。

4-3-2 発泡シートの剛性

二軸押出機を用いて，ポリ乳酸に前記フィラーA
 と二酸化炭素を添加し，厚さ2 mm，発泡倍率10倍
 のPLAiRを作製した。

上記で得られたPLAiRの断面SEM写真をFig. 10に
 示す。二酸化炭素と炭化水素系の発泡剤の併用で発
 泡を行った例²¹⁾はあるが，本技術では適切なフィ
 ラーと発泡条件を選択し，発泡剤に二酸化炭素を用

いることで発泡させ、均一な発泡セルが形成されていることが分かる。

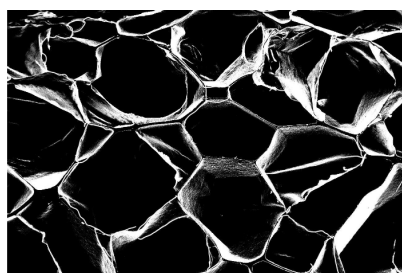


Fig. 10 Cross-sectional SEM image of PLAiR.

得られたPLAiRの発泡倍率とフィラー添加量の関係 (Fig. 11), および剛性試験の結果 (Fig. 12) を示す。

剛性試験方法を下記に示す。

剛性の指標として、シートを3点曲げた際の弾性変形域での変位に対する試験力の傾きを、試験片幅で規格化した。具体的には、試験片を圧子で曲げるのに必要な荷重であり、シートを容器に加工した際の強度の指標である。

試験片サイズ：長さ50 mm, 幅25 mm

支持点間距離：32 mm

圧子：Φ10 mm

変形速度：100 mm/min

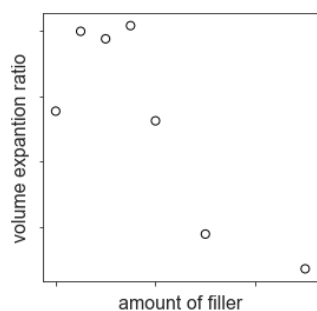


Fig. 11 Relationship between the amount of filler added and volume expansion ratio of PLAiR.

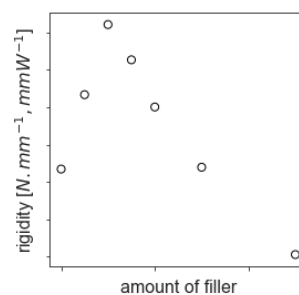


Fig. 12 Relationship between the amount of filler added and rigidity of the PLAiR.

均一に発泡させることによって、フィラー量を制御因子として、発泡倍率やシートの強度が制御できることが分かった。上記の結果より、発泡を制御することで、食品トレーなどの成形加工に必要な剛性を付与することができた。

5. 結語

石油由来材料の代替として注目されているポリ乳酸を普及させるため、我々は超臨界二酸化炭素がポリ乳酸を可塑化する効果に着目し、以下の開発を行った。

1. 高分子量ポリ乳酸

超臨界二酸化炭素を用いることで、分子量が高いポリ乳酸の連続合成に成功した。

ポリ乳酸の高分子量化は、添加剤などを用いずにひずみ硬化性を発現できる手段や、ポリ乳酸を各種成型に適した粘弾性に調整する手段として、発泡ポリ乳酸シート (PLAiR) への展開が期待できる。本プロセスの実用化に向けた市場価値の検証を現在ハイケム株式会社と進めている。

2. 発泡ポリ乳酸シート (PLAiR)

超臨界二酸化炭素を用いて均一に発泡させたポリ乳酸シートは、発泡させることでポリ乳酸の使用量を抑えることができ、環境負荷低減につながる。

ポリ乳酸を99%有する発泡ポリ乳酸シートは、フィラーの分散および発泡工程で、超臨界二酸化炭

素を用いる技術的な特徴を有する。このリコー独自の素材をPLAiRと命名し、テスト販売を開始した。

謝辞

本技術を開発するにあたり、ご協力をいただきました京都大学 大嶋正裕教授、静岡大学 間瀬暢之教授、佐古猛教授、岡島いづみ准教授、東北工業大学 佐藤善之教授、Smith Richard教授、広島大学 木原伸一准教授に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 川瀬至道: 環境に優しい製品の訴求点 ポリ乳酸の事例, 日本印刷学会誌, Vol. 52, No. 2, pp. 156-162 (2015).
- 2) 石原尚子: 広がるバイオベースプラスチック: ARCレポート, RS-926, pp. 1-6 (2010).
- 3) 吉田拓未: *PIONEER R&D*, Vol. 16, No. 1, pp. 179-180 (2019).
- 4) 望月政嗣: 成形加工, Vol. 17, No. 10, p. 655 (2005).
- 5) 吉田隆: 超臨界流体の最新応用技術, 株式会社 NTS, p. 23 (2004).
- 6) 流体の熱物性値集, 日本機械学会, pp. 8-22 (1983).
- 7) 阿尻雅文: 高圧力の科学と技術, Vol. 2, No. 4, pp. 287-294 (1993).
- 8) 吉田隆: 超臨界流体の最新応用技術, 株式会社 NTS, pp. 165-323 (2004).
- 9) 佐古猛, 岡島いづみ: オレオサイエンス, Vol. 12, No. 6, pp. 241-248 (2012).
- 10) 大嶋正裕: 日本ゴム協会紙, Vol. 77, No. 8, pp. 266-271 (2004).
- 11) Lei Li, et al.: *Macromolecules*, Vol. 39, pp. 4746-4755 (2006).
- 12) 大嶋正裕: 成形加工, Vol. 13, No. 2, p. 65 (2001).
- 13) 木村良晴: 高分子 (Polymers), Vol. 64, No. 5, pp. 278-282 (2015).
- 14) 増渕雄一: 化学工学, Vol. 82, No. 4, pp. 194-196 (2018).
- 15) 北川克一, 弓削耕: 高分子, Vol. 19, No. 215 (1970).
- 16) 嶋田義仁, 根本太一, 千葉晋: 脂肪族ポリエステル系樹脂組成物及びポリマー成形体, 特許6578669号 (2019).
- 17) Kayode Oluwabunmi, et al.: *Scientific Reports*, Vol. 10, No. 17771 (2020).
- 18) 山地周作, 小林訓史: 日本複合材料学会誌, Vol. 39, No. 2, pp. 57-64 (2013).
- 19) 恩田ほか: *EN'I GAKKAISHI* (報文), Vol. 66, No. 5 (2010).
- 20) 木村俊範ほか: 生分解性プラスチック(ポリ乳酸)の加水分解特性, *Nippon Shokuhin Kogaku Kaishi*, Vol. 49, No. 9, pp. 598-604 (2002).
- 21) Jennifer Andrea Villamil Jiménez, et al.: *Macromolecules*, Vol. 25, pp. 3408-3448 (2020).