

I121

直接脱水縮重合によるポリ乳酸の合成

(東農工大工)○(正)本多 太次郎*・Le Dinh Tuy Diem・(正)国眼 孝雄

代表的なバイオプラスチックであるポリ乳酸の製造法について、従来は、乳酸を低分子ポリマーに合成、次いでラクチドに変換させ、有機スズ触媒を用いて開環縮重合させる方式が主流となっている。

一方、筆者らは乳酸から直接脱水縮重合によりポリ乳酸を得る方式について検討してきた。直接法は、安全性や、コンパクトな設備でオンサイトセルプラント指向のプロセス開発に好適だが、重合速度が遅い問題があるため、触媒やマイクロ波付与などの検討が一般に行われている。

本稿では、ラクチド製造(特許¹⁾)用に使われた触媒:酸化第一鉄 FeO を、乳酸の縮重合行程に添加した結果、重合度への効果等の知見を得たので報告する。

【反応実験操作】L-乳酸縮重合のこれまでの研究により、重合反応時の温度が、200-250℃では生成物が、褐色化:熱分解;分子量低下し易いことから、やや低い180℃付近で反応実験を行った。反応容器としてセパラブルフラスコ(図1)へ、特級L-乳酸(90%水溶液)に、 FeO (黒色パウダー状)を1wt%添加した試料200gを仕込み、初期に150℃常圧にて2.5時間加熱攪拌を行うと、水やモノマーが留出した(図2 step1)。

次に、エステル化縮重合反応で発生する水を反応系外へ蒸発除去させて反応を促進するよう系内圧力を徐々に下げつつ、反応温度を180℃に上昇させた(step2)。生成ラクチドが留出増大した。

続いて、180℃ 7mmHg 固定条件にて約4日間まで加熱攪拌を行い、途中断続的にサンプリングして、フラスコ内試料を、GPC、DSC等で分析し、平均分子量(M_w ; M_n)、融解点を測定した。

【結果と考察】図3に、一例を示す。

FeO 添加(●,▲)の影響を見るため、比較に無添加の実験例(190℃)の結果を示した(○,△)。

開始5h後(step2)で、分子量1000-2000(分子数20ヶ程度)のオリゴマーが生成している。その後、分子量は増大していくが、 FeO 添加系は、無添加系の2-4倍の重合度で推移した。

最終(4日後)で、 FeO 添加系のプロダクト全体の重量平均分子量 M_w 値:64000に達した。(無添加系 M_w 値:16000)

FeO は、乳酸オリゴマーからラクチドを能率よく生成させる(特許¹⁾)用のものであったが、可逆反応系では、温度圧力や組成の条件により逆反応が促進されるので、重合反応が進んだ可能性はあるが、さらに検討が必要である。

【今後の検討点】当実験によって、つぎの研究段階に必要と思われる検討2項目が考えられた。1) FeO 添加系で、無添加系と比べポリ乳酸の重合度に明らかな効果が見られた。そのメカニズムを調べる実験方法を検討する。2) 直接法では、ラクチドの生成は、一見マイナスイ反に見え。直接法でのラクチドの生成を抑制する方法として、大量にラクチドを仕込んでおくことが反応平衡上効果があるか検討する。

<文献> 1) 森田幹雄ら(北海道工業技術研究所):ラクチドの製造方法, 特許第2560259(1996) [*:hon@cc.tuat.ac.jp]

表1. 実験条件

プロセス	無添加		FeO添加	
Step 1	150℃ 2.5h	大気圧	150℃ 2.5h	大気圧
Step 2	190℃ 2.5h	大気圧~7mmHg	180℃ 5h	大気圧~7mmHg
Step 3	190℃ 87h	7mmHg	180℃ 88.5h	7mmHg

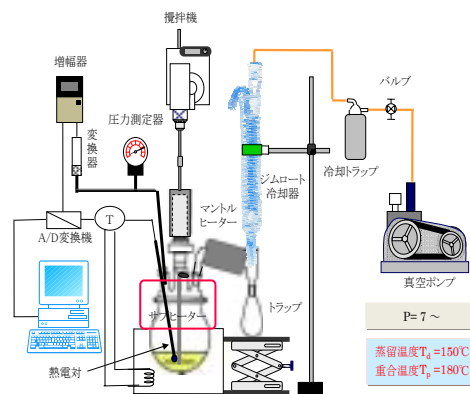


図1. 重合実験装置図

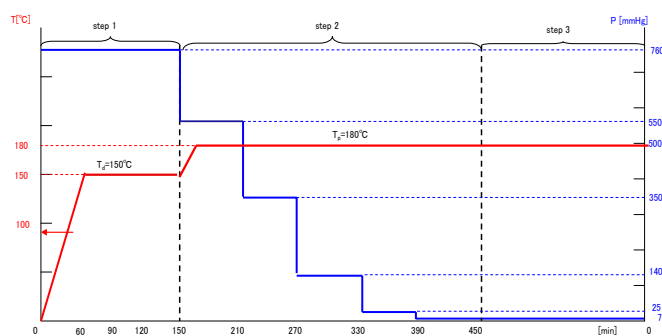


図2. 実験操作図(FeO添加)

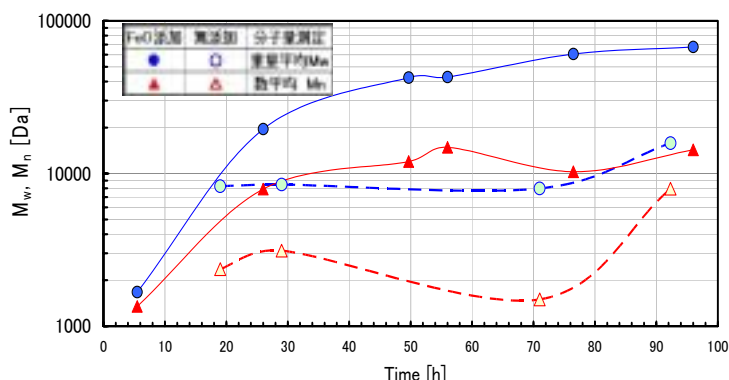


図3. ポリ乳酸重合度の推移