

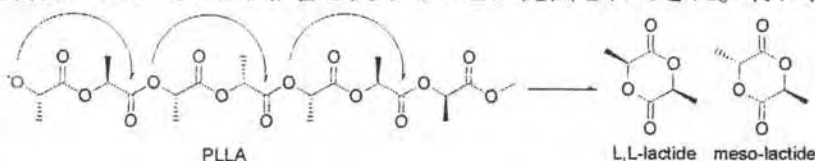
1-9 ポリ乳酸のケミカルリサイクル における金属種の効果

(¹近畿大分子研・²九工大情報工・³九工大院生命体・⁴山形大工)

○西田治男^{*1}、森 智和^{1,2}、白井義人³、遠藤 剛^{1,4}

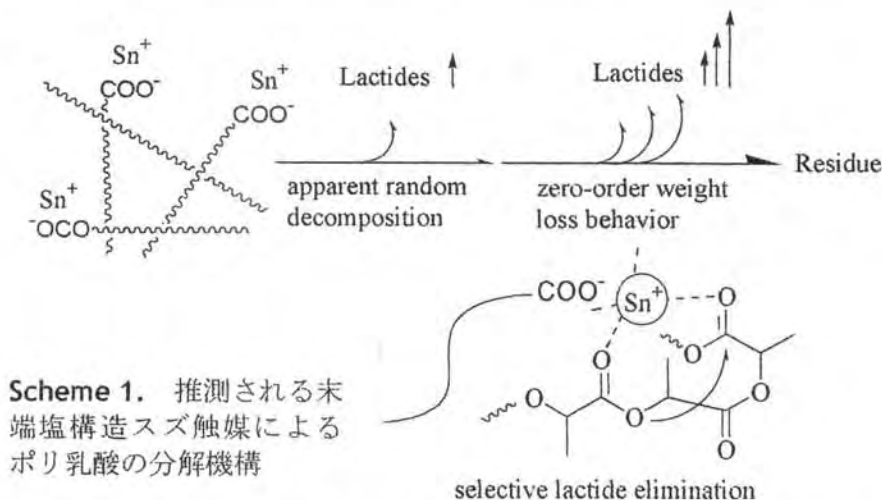
次世代の循環型高分子として期待されるポリ乳酸の熱分解によるモノマーへの還元を幾つかの金属触媒を用いて検討した結果、温度依存型多段階熱分解プロセスが観測され、各素反応に対応した優先的溫度域が存在することを見いだした。金属種の効果については、スズ化合物の特異的なラクチドへの選択的解重合、アルカリ土類化合物の高ラセミ化反応溫度域とラセミ化抑制溫度域の存在、さらにアルミニウム触媒によるスズの交換反応とラセミ化抑制解重合などが推測された。水酸化アルミニウムによるラセミ化抑制解重合は、水酸化アルミニウムの難燃化機能とケミカルリサイクル触媒機能の両立を示唆した。

【はじめに】 ポリ乳酸は次世代の循環型高分子として期待されている材料である。このポリ乳酸のモノマーへの還元は、温度や混在する金属種によって大きな影響を受けることが見出されてきた。特に、重合触媒残渣として混在するスズの影響は著しい。今回、ポリ乳酸のケミカルリサイクルを行う上で必要な幾つかの金属触媒の効果と温度効果について検討した結果を報告する。



【実験方法】 ポリ乳酸は、L,L-ラクチドからオクチル酸スズを触媒として開環重合によって合成した。合成直後のポリマー (PLLA-ap) を 1 M HCl 水溶液で洗浄することによって金属を含まない精製ポリ乳酸 (PLLA-H) を調製した。PLLA-ap 又は PLLA-H をクロロホルムに溶解し、これに熱分解触媒として所定量の金属種 (CaO、MgO、Al(OH)₃、Al₂O₃ 等) を加え、激しく攪拌して均一に分散させた。その後、キャスト法により PLLA/金属触媒コンジットフィルムを作成した。得られたフィルムの熱分解は、TG/DTA 及び熱分解-GC/MS を用いて行った。

【結果と考察】 ポリ乳酸中に混在する重合開始剤:オクチル酸スズ残渣の解重合への影響は非常に大きく、60ppm 以上のスズ残存量で解重合溫度の著しい低下が見出された。¹ 熱分解の動力学的解析と分解生成物の分析から、スズの存在下での分解は環状モノマーである L,L-ラクチド選択的な解重合反応であり、そのメカニズムは、二つの溫度域で異なることが認められた。重合直後の分解メカニズムと、オクチル酸スズの添加効果から、低温領域で低活性化エネルギー (E_a) の反応は、アルコキシアニオンからの連鎖的解重合が予測され、一方、より高温での高 E_a 反応は、スズ原子に対して 1 次の反応であることが見出された。後者の反応は、スズ原子上での隣接ラクテートユニット間のエステル交換反応で進行することが推測された (Scheme 1)。²



Scheme 1. 推測される末端塩構造スズ触媒によるポリ乳酸の分解機構

有機スズ化合物は解重合触媒として効果的であるため、実際の L,L-ラクチド生産の現場で用いられて

いる。しかしながら、リサイクルにはより安全な触媒が求められるため、アルカリ土類金属化合物の効果を検討した。その結果、カルシウム触媒において温度依存型多段階熱分解プロセスが確認された。250°C以下の温度範囲で特異的なラセミ化反応の進行が認められ、対照的に 250 - 320°C の温度範囲ではラセミ化反応が抑制され、効率的な L,L-ラクチド生成反応が進行した。一方、酸化マグネシウム触媒では、低温度領域の特異的なラセミ化反応は抑制され、優勢な L,L-ラクチド生成反応が観測された (Fig. 1)。

CaO と MgO との違いはその塩基性の差によるものであり、温度による特異性は、それぞれの分解素反応が優先する温度範囲があることを示している。³

ポリ乳酸の重合開始剤としては、スズの他にアルミニウム化合物がよく用いられている。熱分解へのアルミニウム開始剤残渣の効果は小さいことが既に報告されている。⁴ 重合直後のスズ開始剤を含むポリ乳酸への酸化アルミニウムの添加は、スズの分解触媒能を著しく抑制した (Fig. 2)。このことは、アルミナによるスズ原子の置き換えを示唆している。一方、水酸化アルミニウムは、特異的な挙動を示した。重合直後のポリ乳酸への Al(OH)₃ の添加は熱分解温度の上昇を招き、熱分解温度は 250-300°C の温度範囲に収束した。このようにポリ乳酸の熱安定化に寄与する一方で、スズを含まないポリ乳酸への水酸化アルミニウムの添加は、その熱分解温度範囲を低下させ、同様に 250-300°C の温度範囲に収束させた (Fig. 3)。この 250-300°C の温度範囲でのポリ乳酸の熱分解は L,L-ラクチド生成反応が卓越し、水酸化アルミニウムにより制御された特異的な分解メカニズムが進行していることが推測される。

【参考文献】

- ¹ H. Nishida et al., *Poly. Degrad. Stab.*, **81**, 515 (2003).
- ² T. Mori et al., *Poly. Degrad. Stab.*, **84**, 243 (2004).
- ³ a) Y. Fan et al., *Poly. Degrad. Stab.*, **79**, 547 (2003); b) *ibid.*, **80**, 503 (2003); c) *Green Chemistry*, **5**, 575 (2003).
- ⁴ P. Degée et al., *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 1985 (1997).

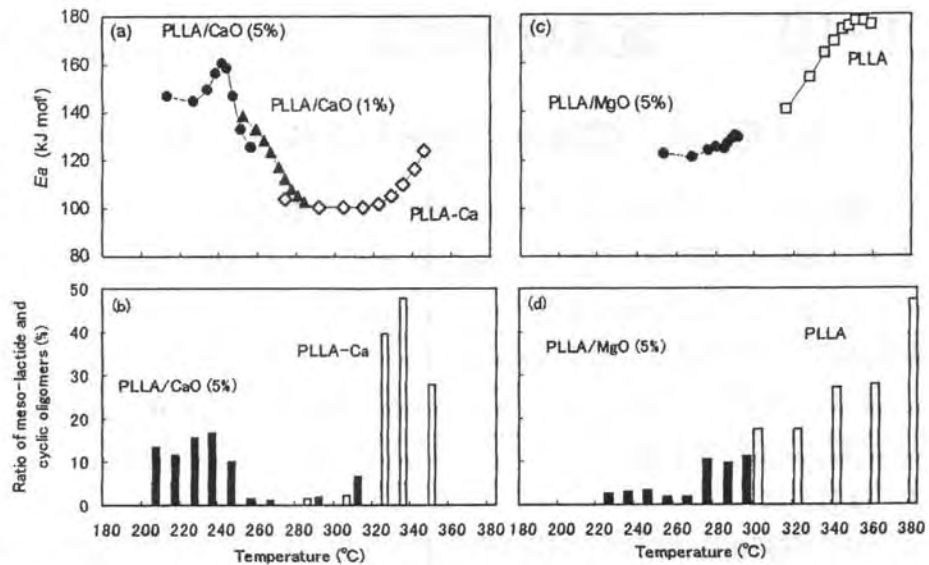


Fig. 1. PLLA/CaO, PLLA/MgO コンポジットの E_a 変化とメソ体の生成

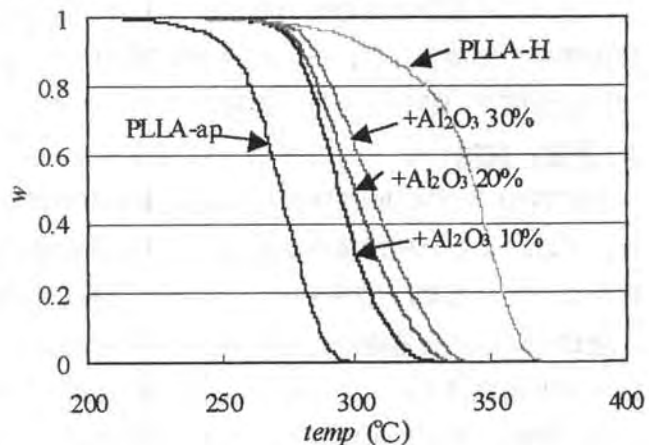


Fig. 2. PLLA/Al₂O₃ コンポジットの TG 曲線

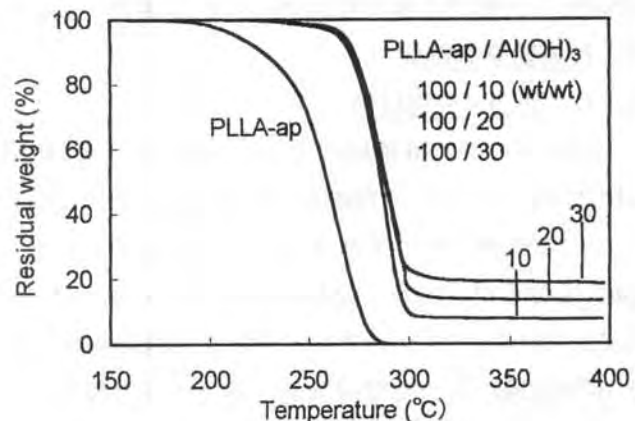


Fig. 3. PLLA/Al(OH)₃ コンポジットの TG 曲線

*西田治男 : E-mail: hnishida@mol-eng.fuk.kindai.ac.jp Tel/Fax: 0948-22-5706