

ポリ乳酸のケミカルリサイクルにおける Mg 触媒の高機能化

九工大院生命体 ○本山 徹・附木 貴行・白井 義人
近畿大分子研 西田 治男

資源循環型材料としてポリ-L-乳酸(PLLA)が期待されている。PLLA のケミカルリサイクルを効率的に行うための解重合触媒として酸化マグネシウム(MgO)が有効である。今回、この MgO 触媒について、その物理・化学的性状の違いによる触媒活性への影響について検討を行った。MgO は物理的・化学的特性の異なるさまざまな種類が存在し、例えば、重質 MgO は比較的高い純度をもつ針状結晶体であり、熔融樹脂中では、その親和力の低さからマトリックス内で不均一分散状態を取りやすく、触媒活性を抑制することが考えられる。そこで今回、異なる粒子サイズを持った MgO 粉末を用いて、それらの PLLA 解重合触媒活性について検討を行った。さらに MgO 粉末の表面化学構造を分析し、表面の異常化学構造の熱分解活性への影響についても検討した。

(実験) MgO としては、粒子径および形状の異なる 5 種類を用いた。MgO 焼成時の加熱温度が 1500°C 以上の重質(heavy)、800°C~900°Cの軽質(light)、および粒子径の異なる 3 種類 : 0.2 μ m、0.05 μ m、0.01 μ m を用いて検討した。MgO 粒子およびその PLLA マトリックス中での分散状態は、マイクروسコープを用いて観察した。MgO 粒子表面の化学構造は、フーリエ変換-赤外分光スペクトル(FT-IR)を用いて調べた。MgO 粒子の熱処理は、350°Cおよび 600°Cの電気炉内で空気雰囲気下、2 時間行った。

ポリ乳酸は三井化学株製の LACEA (M_n 98000、 M_w 170000) を用い、1 M-HCl 溶液を用いて酸洗浄を行い、重合開始剤残渣としての Sn 化合物を除去した(精製 PLLA-H、Sn 含有量 7ppm)。この PLLA-H に、各 MgO を所定量添加し、クロロホルム溶液からキャストフィルムを作製した。これらのフィルムは、熱天秤/示差熱分析計 (TG/DTA)を用いて等速昇温法によって熱分解を行い、得られた結果から熱分解反応の動力学的パラメータを求め、さらに、熱分解-ガスクロマトグラフ/質量分析計(Py-GC/MS)を用いて熱分解生成物を確認した。

(結果と考察) 先ず、5 種類の MgO 粒子を分散させた PLLA フィルムのマイクروسコープ観察を行った。その結果、粒子径が小さいほどフィルム内での凝集が顕著に認められた。MgO-heavy の場合は、針状結晶体が凝集することなくその形状を維持して分散したが、径の小さい MgO-light は凝集体を形成し、MgO 単体粒子よりも約 8 倍の大きさの凝集体が観察された。

次に、TG/DTA を用いて各 PLLA-H/MgO 5wt%組成フィルムの熱分解実験を行った。その結果、粒径の小さな MgO-light は、MgO-heavy に比べて約 20°Cの分解温度範囲の低下が認められた。さらに、粒子径の異なる

MgO-0.2 μ m、0.05 μ m、0.01 μ m では、粒子径が小さくなるにつれ約 10 $^{\circ}$ C ずつ分解温度範囲の低下を示した(図1)。従って、粒子の大きさ、即ち表面積の違いが PLLA の分解に顕著に影響していることが明らかとなった。

次に、Py-GC/MS を用いて熱分解生成物の確認を行った結果、MgO-0.2 μ m、0.05 μ m、0.01 μ m のサンプルでは、それぞれ 280 $^{\circ}$ C、280 $^{\circ}$ C、260 $^{\circ}$ C 以上で、MgO-heavy、

light ではそれぞれ 290 $^{\circ}$ C、270 $^{\circ}$ C 以上でラセミ化が進行した。粒径の微細化とともにラセミ化の開始温度が低下した原因を調べるため、FT-IR によって表面化学構造の分析を行った。その結果、MgO-0.2 μ m、0.05 μ m、0.01 μ m の順で O-H 伸縮振動に基づく吸収が増大することから、粒子径の矮小化とともに表面水酸基の量が増大することが見出された。これにより、ラセミ化の原因は、表面水酸基と関係があることが考えられる。

表面水酸基を除去するために、MgO-0.2 μ m、0.05 μ m、0.01 μ m を熱処理して、その表面化学構造と触媒活性の変化を検討した。FT-IR を用いて熱処理後の MgO 表面を観測した結果、120 $^{\circ}$ C 熱処理サンプルに比べ 350 $^{\circ}$ C 熱処理サンプルでは O-H 伸縮振動に基づく吸収が減少することが確認され、Mg-OH 構造から Mg-O-Mg 構造に変化したと考えられる。これらの熱処理 MgO を用いて、PLLA-H の熱分解挙動を調べた。PLLA-H/熱処理 MgO 5wt%組成物の熱分解実験の結果、120 $^{\circ}$ C、350 $^{\circ}$ C、600 $^{\circ}$ C での各熱処理サンプルの TG 曲線は、有意の変化は見られなかった。しかし Py-GC/MS を用いて熱分解生成物の分析を行った結果、いずれのサンプルでも 350 $^{\circ}$ C と 600 $^{\circ}$ C で熱処理した結果、120 $^{\circ}$ C 熱処理で見られたオリゴマー生成が抑えられた。

また、粒子径の小さい MgO-0.05 μ m および 0.01 μ m では、加熱温度が高くなるにつれてラセミ化がより低温から開始する傾向が見出された。但し、MgO-0.2 μ m の場合は、熱処理温度によらず 270 $^{\circ}$ C 以下でラセミ化する事はなかった(図2)。これらの結果は、高温での熱処理がランダム分解によってオリゴマー生成を引き起こす活性サイトを消失させ、代わりにラセミ化を引き起こす新たな活性サイトを生成したことを示唆している。以上の結果から、PLLA の効率的なケミカルリサイクルには、触媒のマトリックスへの均一分散性、表面積、さらに表面化学構造などをさらに表面化学構造などを最も適した状態に制御することが重要であることが明らかとなった。

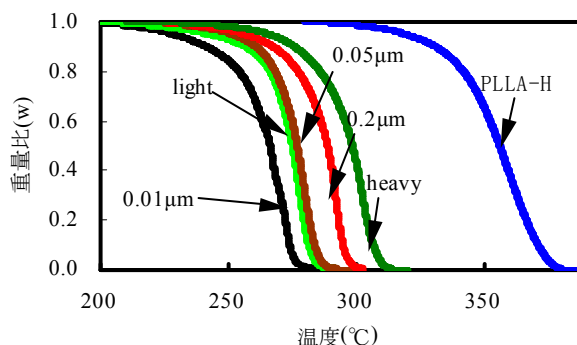


図.1 各種 PLLA-H/MgO の TG 曲線

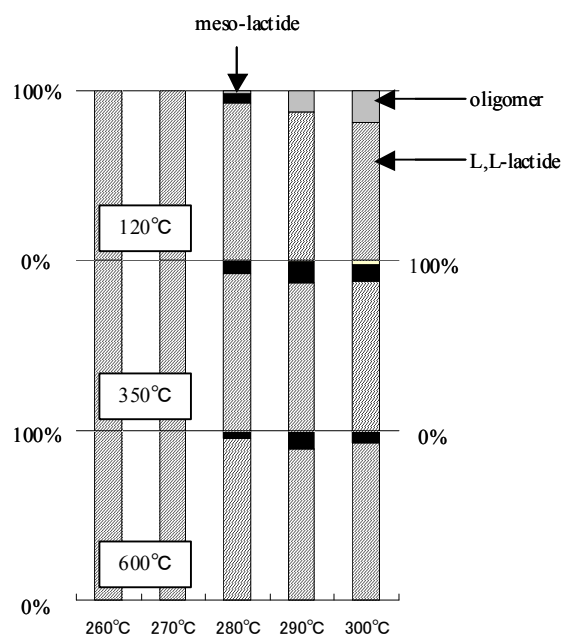


図.2 PLLA-H/熱処理 MgO-0.2 μ m の Py-GC/MS 分解生成物の組成分析 (9 $^{\circ}$ C/min)