

資源循環型材料：ポリテトラメチルグリコリドの重合と性質  
 Recyclable Biomass-based Material Polytetramethylglycolide (PTMG): Synthesis and Properties

○正 西田 治男・安藤 義人 (九工大ETC)、渡辺晃太郎・白井 義人 (九工大院生命体)  
 Haruo Nishida, Yoshito Andou, Koutarou Watanabe, Yoshihito Shirai, (Kyushu Institute of Technology)

Poly(L-lactic acid)(PLLA) has been attracting much attention as a biomass-based and recyclable polymeric material. However, PLA has some problems in its properties, such as low glass-transition temperature and racemization during the thermal depolymerization. In order to solve these problems, a new biomass-based and recyclable material: polytetramethylglycolide (PTMG) was synthesized from biomass-originated D,L-lactic acid. Physical properties and recyclability of PTMG were investigated in comparison with PLLA. As results, PTMG showed higher  $T_g$  and  $T_m$  values, crystallizability, water-proofing property, and recyclability than PLLA. Moreover, biomass-based poly(methyl methacrylate) was derived from PTMG.

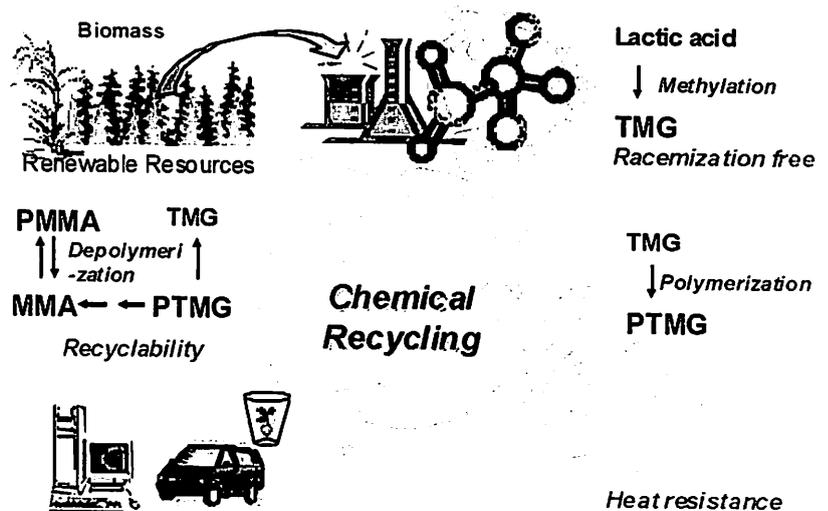
**Key Words:** Biomass-based material, Polytetramethylglycolide, PTMG, Polymerization, Property, Recyclability

### 1. はじめに

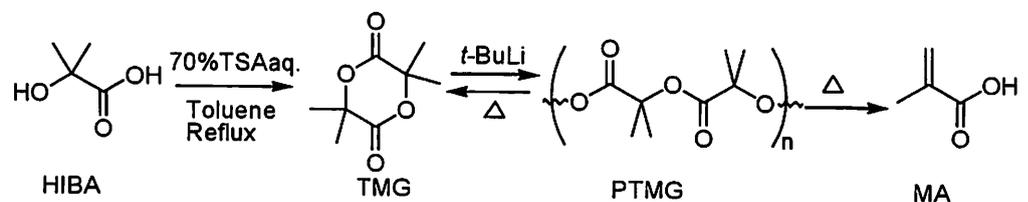
植物由来プラスチックの中でもポリ乳酸は、資源循環プロセスに対応可能な高分子材料であり、その優れたリサイクル特性から、資源循環型社会における基盤材料の一つとして期待されている。しかし、ポリ乳酸は、熱分解によりラクチドへと変換される際に複数の光学異性体を生成するラセミ化を引き起こし、再重合して得られるポリ乳酸の物性低下につながる。この問題を本質的に解決するため、新しいバイオマス由来の資源循環型材料として、ポリ乳酸の  $\alpha$  位の水素をメチル基によって置換したポリテトラメチルグリコリド (PTMG) に着目した (Scheme 1 および 2)。PTMG の特徴として、熱分解の際にラセミ化が起こらず、ポリ乳酸より高い耐熱性を有する。本発表では、ポリ乳酸と PTMG の耐熱性および耐水性の比較、また熱分解によるモノマーへの還元特性を調査し、次世代型ケミカルリサイクル性材料としての可能性について検討を行った結果を報告する。

### 2. 実験

原料として  $\alpha$ -ヒドロキシイソ酪酸 (HIBA)、触媒に 70% メタンスルホン酸水溶液、溶媒にトルエンを用いて、還流条件下での縮合反応を経て、ジエチルエーテルとトルエンを用いた再結晶法により精製を行うことで、環状 2 量体モノマー：テトラメチルグリコリド (TMG) を得た。高温で乾燥させたシラン処理済みのアンプル管に TMG を加え、凍結脱気した後に  $t$ -ブチルリチウム ( $t$ -BuLi) を重合開始剤として加えた。脱気封管の後、オイルバスを用いて 120°C に加熱して重合反応を行った。得られたポリマーは、クロロホルム-ヘキサン系で溶解-再沈殿を行い精製した。TMG



Scheme 1. Biomass-origins, recyclable, and high performance plastic: PTMG.



Scheme 2. Outline of PTMG recycling system

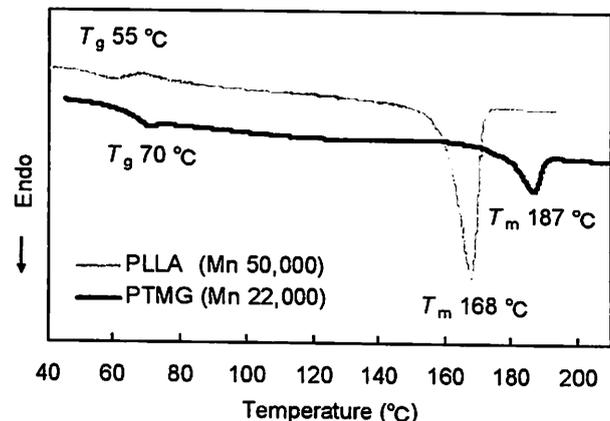


Fig. 1. TG/DTA profiles of PLLA and PTMG

およびPTMGの構造確認は、 $^1\text{H-NMR}$ とFT-IRを用いて行い、分子量はサイズ排除クロマトグラフ (SEC) を用いて測定した。またPTMGは、示差走査熱量計(DSC)による耐熱性、およびオートクレーブを用いた水蒸気処理による耐水性の評価を行った。さらに、TG-DTA、Py-GC/MS測定によりPTMGの熱分解挙動解析を各種分解触媒存在下で行った。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 TMGの重合

TMGは六員環構造をしており、非常に安定であることが報告されているが、TMGを合成する際の副生成物が重合を阻害する大きな要因となることがわかった。そこで種々の求核剤を開始剤に用いて精製したTMGの重合条件の最適化を行なった。その結果、高分子量のPTMG ( $M_n 1.0 \times 10^5$ )を得ることが出来た。

#### 3.2 PTMGの熱的特性

得られたPTMGの熱的特性をDSCを用いて調べた結果、PLLAに比べガラス転移温度( $T_g$ )や融点( $T_m$ )が $15^\circ\text{C}$ 以上も高くなっており、耐熱性が高いことが示された(Fig. 1)。さらに、熱処理温度を段階的に高めることにより平衡融点の測定を行った(Hoffman-Weeksプロット)結果、観測された融点は $206^\circ\text{C}$ まで上昇し、その平衡融点は $220^\circ\text{C}$ と評価され、十分な耐熱性が確認された(Fig. 2)。

#### 3.3 PTMGの耐水性

次に、オートクレーブを用いて耐水性の評価を行った結果、PLLAは $120^\circ\text{C}$ でのオートクレーブ処理によって著しい分子量低下を起こしたが、PTMGはほとんど変化が見られなかった(Fig. 3)。従って、PLLAの $\alpha$ 位炭素上にメチル基を導入することで、高い耐熱性だけでなく、高い耐水性も賦与できることが分かった。

#### 3.4 PTMGの資源循環特性

PTMGはPLLAと類似構造を持つポリエステルであるため資源循環型材料として熱分解によるモノマーへの還元が期待できる。そこで、分解触媒としてCaOを用いてTG/DTA、Py-GC/MS測定を行い、熱分解生成物の分析を行った。その結果、1wt%のCaO存在下ではメタクリル酸(MA)が選択的に得られた。一方、CaO 5wt%添加の場合、重量減少が二段階で起こり、分解反応の初期に $190\text{ kJ/mol}$ という高い活性化エネルギー( $E_a$ )を示し、その後、分解とともに低下し、 $150\text{ kJ/mol}$ 付近で一定化した(Fig. 4)。これは明らかに各温度域で異なる反応が起こっていることを示している。そこでPy-GC/MSを用いて分解反応の初期と後期で発生する熱分解生成物を調べた結果、TG曲線の第一段階の重量減少域の $245^\circ\text{C}$ で30min間の加熱処理を行ったところ、環状モノマーであるTMGを選択的に得ることができた。一方、高温域ではMAが選択的に得られた。この結果、熱分解の際に、温度域を選択することにより、同じ触媒で二種類の異なるモノマーを選択的に制御できる可能性が見出された。

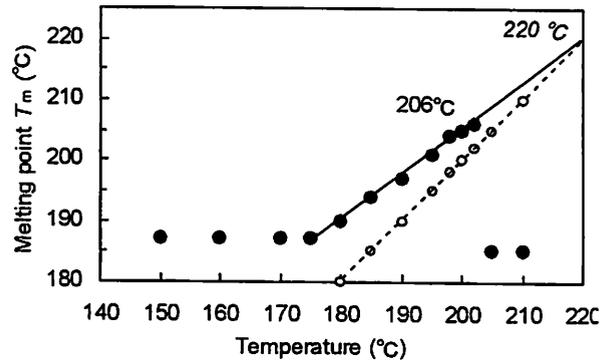


Fig. 2. Hoffman-Weeks plot of PTMG

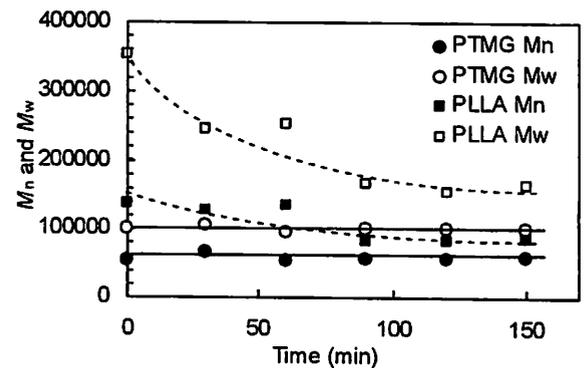


Fig. 3. Time dependent-molecular weight changes of PLLA and PTMG by steam-degradation at  $120^\circ\text{C}$

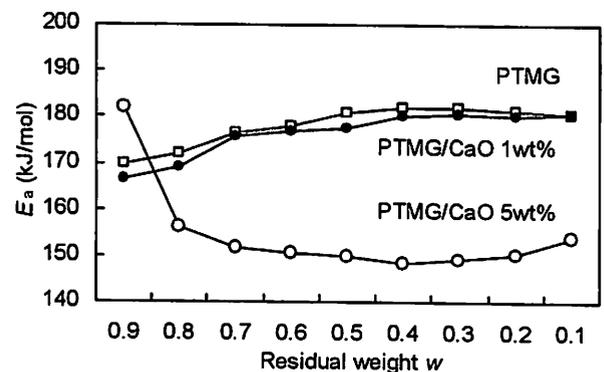


Fig. 4. Plots of activation energy ( $E_a$ ) vs. residual weight ( $W$ ) of PTMG and PTMG-CaO samples.

#### 3.5 バイオベース PMMAの合成

PTMGの選択熱分解によって回収されたMAをメチル化し、メタクリル酸メチル(MMA)とし、さらにラジカル重合することによって、バイオベースのポリメタクリル酸メチル(PMMA)を合成することができた。

### 4. まとめ

ポリ乳酸を原料にして、ポリ乳酸と比べて耐熱性と耐水性と資源循環特性に優れた新しいバイオベースポリマー：PTMGを合成した。このPTMGからPTMGを再生し、さらに、バイオベースPMMAを合成することに成功した。