

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06553

研究課題名(和文) 超臨界二酸化炭素を用いる高速・高収率ポリ乳酸合成技術の開発

研究課題名(英文) Development of high efficiency synthesis of polylactide in supercritical CO₂

研究代表者

岡島 いづみ (Okajima, Idzumi)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：40436910

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：超臨界二酸化炭素中で有機分子触媒を用いた高速・高収率ポリ乳酸合成を試みた。有機分子触媒としてジアザビシクロウンデセン(DBU)及びN,N-ジメチル-4-アミノピリジン(DMAP)を用いた。触媒濃度を対モノマー0.5wt%の条件において、反応時間1時間以内で収率が95%以上となる反応温度の下限は、DBU触媒では60℃、DMAP触媒では100℃だった。この時の生成ポリ乳酸の重量平均分子量はDMAP触媒(約6000) < DBU触媒(約60000)となった。更にDMAP触媒を用いたポリ乳酸合成におけるポリ乳酸生成反応速度解析を行った結果、一次反応でL-ラクチドの開環重合を表すことが出来た。

研究成果の概要(英文)：In this study, the high efficiency synthesis of polylactide using organic catalyst was investigated in supercritical CO₂. Diazabicycloundecene and N,N-dimethyl-4-aminopyridine were used as organic catalysts. The influence of reaction temperature and reaction time were studied on conversion to polylactide, average molecular weight and molecular weight distribution of produced polylactide. At more than 60°C, conversion to polylactide was over 95% within 60min using DBU catalyst. In the case of DMAP catalyst, 95% of conversion within 60min was reached at more than 100°C. Weight average molecular weight of produced polylactide using DBU catalyst (about 60000) was larger than that using DMAP catalyst (about 6000). This reaction time was much faster than conventionally methods by bulk and solution polymerizations. The polymerization kinetic analysis of polylactide was good results were obtained using a first-order reaction model.

研究分野：化学工学

キーワード：超臨界二酸化炭素 ポリ乳酸 重合

1. 研究開始当初の背景

ポリ乳酸は、生分解性、耐久性等の優れた性質を有し、特に石油資源からではなく植物から合成できるバイオプラスチック原料として、工業用、医療用、包装用素材等の幅広い分野で用いられている。

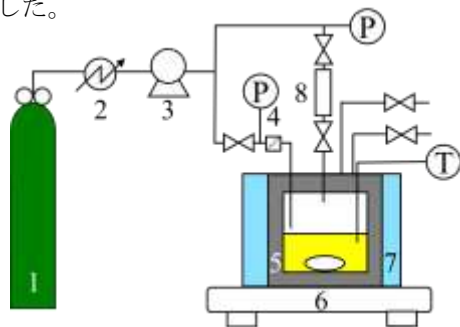
現在、ポリ乳酸の合成には、溶媒を使用しないバルク重合や、有機溶媒を使用する溶液重合が用いられている。しかしバルク重合は反応時間が 10~20 時間と非常に長く、生成ポリマーの粘度が高いことから重合中の反応熱の除去や生成ポリマーの回収が困難である。またトルエン等を溶媒として用いた溶液重合も反応時間が 20~40 時間と非常に長く、有害な有機溶媒を使用するために環境負荷が高い。更に反応時間が非常に長いため、工業的にはバッチ式 反応器しか稼働していない。ポリ乳酸を短時間かつ 高収率で合成できると、連続式 反応器での生産が可能になる。また、二酸化炭素を溶媒に用いることで 溶媒フリーな環境低負荷生産技術が、さらに現在使用している有機スズ触媒の代わりに有機分子触媒を用いることで金属フリーなポリ乳酸生産技術が同時に実現される。

2. 研究の目的

本研究の目的は、従来技術の隘路を根本的に解決するため、超臨界二酸化炭素を溶媒とし、有機分子触媒を用いることで、短時間の反応かつ高収率で溶媒フリー、金属フリーなポリ乳酸連続合成技術を開発することである。そのために、これまで明確にされていなかった超臨界二酸化炭素中でのポリ乳酸の合成メカニズムを明らかにすることで素過程を明確にし、新規のポリ乳酸連続合成プロセスを創製する。さらに合成条件を最適化することにより、この新規の連続合成プロセスの性能を実証する。

3. 研究の方法

超臨界二酸化炭素を溶媒としたポリ乳酸合成には、図 1 に示すバッチ式 反応装置を使用した。



1: CO₂ ボンベ 2: 冷却器 3: 高圧送液ポンプ
4: フィルター 5: 高圧反応器
6: スターラー 7: 恒温水槽 8: 追触カラム
T: 熱電対 P: 圧力計

図 1 超臨界重合装置

本研究ではモノマーとして L-ラクチド、有機分子触媒としてジアザビシクロウンデセン (DBU) 及び N,N-ジメチル-4-アミノピリジン (DMAP) を使用した。ポリ乳酸の転化率は、反応器へのモノマー仕込み量と生成ポリ乳酸中の残留モノマー量より求めた。ポリ乳酸の残留モノマーの定量と数平均分子量と重量平均分子量、分子量の分散度はゲル透過クロマトグラフィーを用いて測定した。

4. 研究成果

(1) 有機分子触媒を用いたポリ乳酸合成特性の把握

超臨界二酸化炭素中での DBU を触媒とした L-ラクチドの重合で生成したポリ乳酸への転化率の反応温度及び反応時間依存性を図 2 に示す。重合条件は 10 MPa、20wt/vol% L-ラクチド、DBU 触媒濃度 0.5wt%、反応時間は 5 分-120 分である。ここでモノマー濃度は反応器体積に対する L-ラクチドの重量割合、触媒濃度はモノマーの L-ラクチドについての重量割合である。ポリ乳酸への転化率は反応時間の経過と共に上昇し、転化率の最大値は 50℃では 60 分で 70%、55℃では 60 分で 90%、60℃では 120 分で 95%となった。更に反応温度 70℃では、反応時間 5 分で転化率約 90%と非常に高い値となり、高速で重合反応が進行した。

図 2 で得られたポリ乳酸の重量平均分子量の反応温度及び反応時間依存性を図 3 に示す。いずれの反応温度でも反応時間の経過に伴い重量平均分子量が増加し、55℃、60℃の条件では反応時間 1 時間で最大重量平均分子量に達した後、減少が見られた。70℃についても、反応時間を伸ばすと重量平均分子量が減少すると予測される。重量平均分子量の減少の理由は、重合反応よりも生成ポリ乳酸の分解反応が優勢となったためと考えられる。一方、50℃では 120 分まで重量平均分子量は単調増加しているが、これは図 2 からわかるように反応速度が遅いためであり、更に反応時間を長くすると重量平均分子量は減少すると考えられる。各反応温度での最大の平均分子量は 70℃で 5.9 万、60℃で 6.8 万、55℃で 5.1 万、50℃で 4.5 万となった。

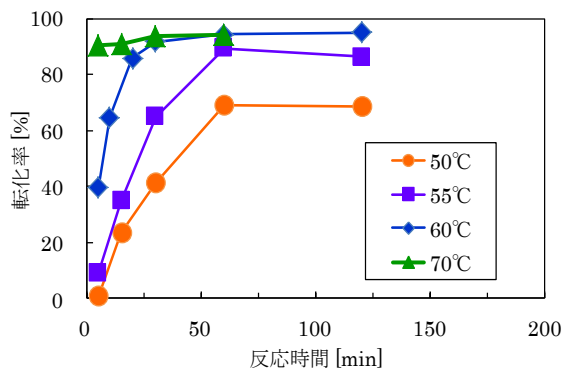


図 2 ポリ乳酸への転化率の反応温度及び反応時間依存性 (10 MPa、20wt/vol% L-ラクチド、0.5wt% DBU 触媒)

図2で得られたポリ乳酸の分散度の反応温度及び反応時間依存性を図4に示す。いずれの反応温度においても反応時間10分付近で分散度の若干の増減は見られたものの、その値は常に2以下と、分子量の揃ったポリ乳酸が合成できた。したがって反応温度及び反応時間は分散度にあまり影響しないことが分かった。

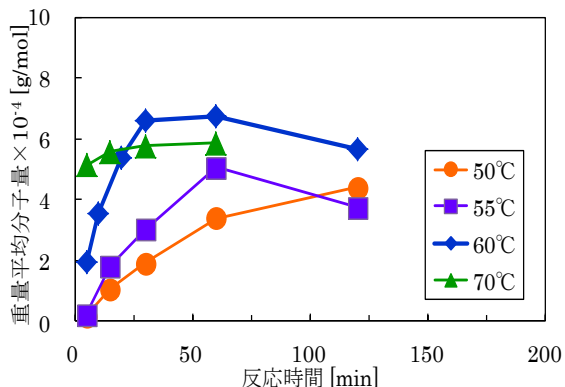


図3 生成ポリ乳酸の重量平均分子量の反応温度及び反応時間依存性 (10 MPa、20wt/vol% L-ラクチド、0.5wt% DBU 触媒)

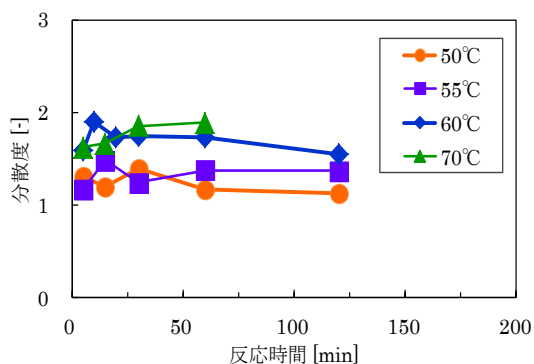


図4 生成ポリ乳酸の分散度の反応温度及び反応時間依存性 (10 MPa、20wt/vol% L-ラクチド、0.5wt% DBU 触媒)

もう一つの有機分子触媒として DMAP を用いた超臨超臨界二酸化炭素中での L-ラクチドの重合で生成したポリ乳酸の転化率の反応温度及び反応時間依存性を図5に示す。重合条件は 10 MPa、20 wt/vol% L-ラクチド、DMAP 触媒濃度 0.5 wt%である。各反応温度において反応初期では転化率は反応時間と共に増加し、また高温ほど転化率も高くなった。しかし反応時間 60 分以降では 80 °Cでは 85%、100 °Cでは 93%、120 °Cでは 96%でほぼ一定となった。

図5で得られたポリ乳酸の重量平均分子量の反応温度および反応時間依存性を図6に示す。転化率と同様に高温ほど重量平均分子量は大きくなった。また、各反応温度共に反応時間が長いほど重量平均分子量は大きくなったが反応時間 180 分以降では生成ポリ乳酸の分解も併発し、重量平均分子量は低下した。各温度での最大重量平均分子量は 80 °Cで 8 千、100 °Cで 1.3 万、120 °Cで 1.9 万となっ

た。

図5で得られたポリ乳酸の分散度の反応温度および反応時間依存性を図7に示す。いずれの反応温度においても反応時間と共に分散度は増加したが、値は常に2以下と、分子量の揃ったポリ乳酸が合成できた。したがって今回の合成条件では分子量が均等なポリマーが合成できたことが分かった。また転化率や重量平均分子量は反応時間に依存するが、分散度はあまり影響しないことが明らかになった。

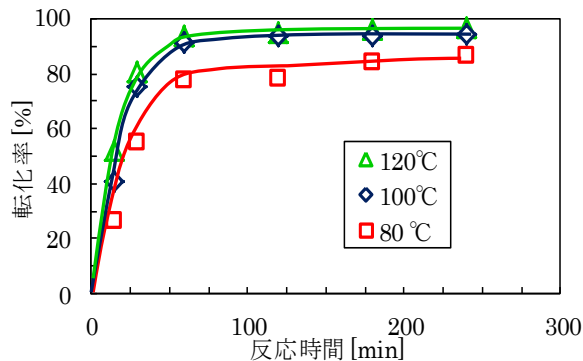


図5 ポリ乳酸への転化率の反応温度及び反応時間依存性 (10 MPa、20wt/vol% L-ラクチド、0.5wt% DMAP 触媒)

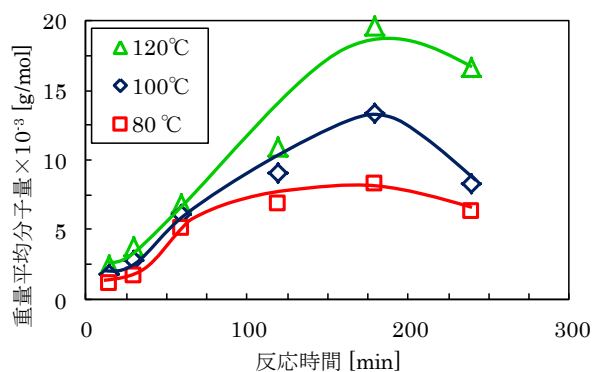


図6 生成ポリ乳酸の重量平均分子量の反応温度及び反応時間依存性 (10 MPa、20wt/vol% L-ラクチド、0.5wt% DMAP 触媒)

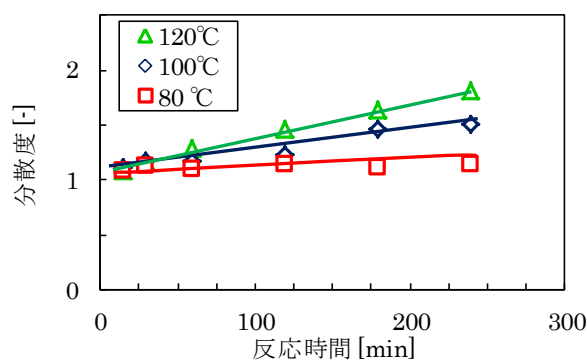


図7 生成ポリ乳酸の分散度の反応温度及び反応時間依存性 (10 MPa、20wt/vol% L-ラクチド、0.5wt% DMAP 触媒)

超臨界二酸化炭素中でのポリ乳酸合成反応について、今回用いた DBU 触媒、DMAP 触媒、及び従来のオクチル酸スズ(II)触媒の3種類の触媒について反応温度、反応時間等に対するポリ乳酸転化率と重量平均分子量を比較した。その結果、モノマーである L-ラクチド濃度を反応容器体積に対して 20wt%、触媒濃度をモノマーに対して 0.5wt%の条件において、反応時間 1 時間以内で収率が 95%以上となる反応温度の下限は、オクチル酸スズ(II)触媒を用いた場合は 150°C、DBU 触媒では 60°C、DMAP 触媒では 100°Cと、DBU 触媒 < DMAP 触媒 < スズ触媒の順となること、この時の生成ポリ乳酸の重量平均分子量は DMAP 触媒 (約 6000) < DBU 触媒 (約 60000) < スズ触媒 (約 230000) となることが明らかになった。

(2) 超臨界二酸化炭素中でのポリ乳酸の合成反応の反応速度論的解析

L-ラクチドの開環重合反応は、図 2 から図 7 の結果より、重合反応と分解反応の平衡反応であると考えられる。そのため本実験では、ポリ乳酸転化率が反応時間経過に伴って増加する間は、生成ポリ乳酸の重量平均分子量も反応時間とともに増加していたことから、ポリ乳酸転化率が増加している間は重合反応のみが進行すると仮定して反応速度解析を行った。

一次反応モデルによる DBU 触媒を用いた L-ラクチドの重合反応速度解析の結果を図 8 に示す。各直線の傾きが反応速度定数 k となる。決定した各温度での反応速度定数を表 1 に示す。表 1 の反応速度定数 k を用いたアレニウスプロットを図 9 に示す。アレニウスプロットの傾きより活性化エネルギーは 138kJ/mol だった。超臨界二酸化炭素中でスズ触媒を用いた場合の活性化エネルギー 55.4kJ/mol よりも高い値となることが明らかになった。

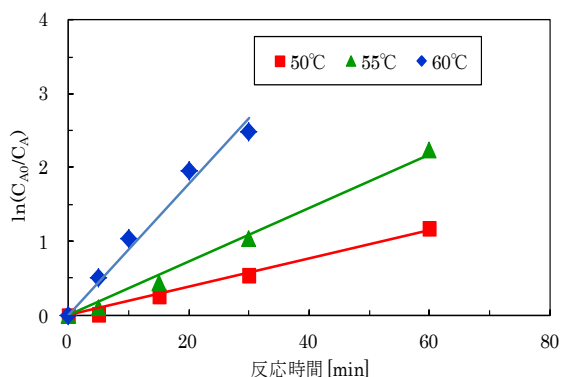


図 8 一次反応モデルによる L-ラクチドの重合反応速度解析 (10 MPa, 20wtvol% L-ラクチド, 0.5wt% DBU 触媒)

表 1 各温度におけるラクチドの重合反応の速度定数

反応温度 [°C]	速度定数 k [h ⁻¹]
50	0.0191
55	0.0363
60	0.0890

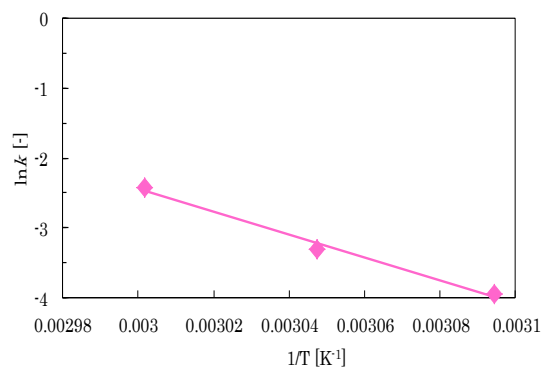


図 9 L-ラクチドの重合反応のアレニウスプロット (10 MPa, 20wtvol% L-ラクチド, 0.5wt% DBU 触媒)

(3) 超臨界二酸化炭素中でのポリ乳酸の合成反応機構の解析

これまで報告されてきた多くの超臨界二酸化炭素中での重合反応は、モノマー、分散剤、開始剤などが超臨界二酸化炭素中に溶解しており、重合の初期は主な反応場は超臨界二酸化炭素相である。そこで本研究で用いた L-ラクチドの重合反応場を確認するため、二酸化炭素と L-ラクチドのみを窓付き高压容器に仕込み、圧力変化に伴う L-ラクチドの様子を観察した。その結果を図 10 に示す。大気圧では固体だった L-ラクチドが 4MPa では完全に可溶化して、透明になった。つまり重合反応場はモノマー+超臨界二酸化炭素というモノマー濃度が十分に高く、粘性が低い重合にとって好都合の反応場と推測される。言い換えると、超臨界二酸化炭素中での L-ラクチドの重合は可塑化剤として超臨界二酸化炭素を用いた L-ラクチド+超臨界二酸化炭素中の溶液重合である。さらに、浸透性の高い超臨界二酸化炭素が溶解して、L-ラクチド中に生成した成長ポリマー間の結合を切り、粘性が低い状態で重合が進行することを可能にしている。そのため図 8 では従来の溶液重合と同じ重合工程で L-ラクチドが重合し高分子化していると仮定して速度解析を行った。

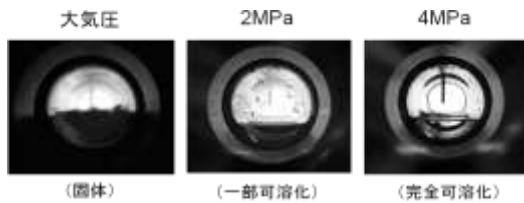


図 10 二酸化炭素中での L-ラクチドの様子 (100℃)

更にクロマトグラフィックインパルス応答 (CIR) 法を用いて、35～60℃、8.0～30.0MPa の超臨界二酸化炭素中の L-ラクチドの拡散係数の測定を行った。その結果、拡散係数はどの温度においても圧力の低下に伴って大きくなり、臨界点付近では急激に大きくなった。さらに温度と圧力をパラメータとした、超臨界二酸化炭素中の L-ラクチドの拡散係数の相関式を確立し、本式を用いることで拡散係数を良好に表すことができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 2 件)

① “超臨界二酸化炭素中におけるラクチドの拡散係数の測定と相関”, 入山 稔生, 孔 昌一, 岡島 いくみ, 佐古 猛、第 18 回化学工学会学生発表会 (2016)

② “有機触媒を用いた超臨界二酸化炭素中のポリ乳酸の合成”, 古橋佑真, 岡島 いくみ, 佐古 猛、化学工学会第 47 回秋季大会 (2015)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡島いくみ (OKAJIMA, Idzumi)
静岡大学・工学部・准教授
研究者番号： 40436910

(2) 研究分担者

孔 昌一 (KONG, Chang Yi)
静岡大学・工学部・教授
研究者番号： 60334637

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()