

マイクロ波によるポリエステル合成

重縮合の常識を覆す超高速重合を実現

高速で均一な加熱源として知られるマイクロ波をエネルギー源とすることにより、脂肪族ポリエステルの省エネ・高効率の製造法の確立を目指している。バイオベースプラスチックの代表例であるポリコハク酸ブチルとポリ乳酸の合成にこの方法を適用したところ、従来法の10倍以上の加速効果が見いだされた。

Rapid synthesis of aliphatic polyesters by direct polycondensation, which does not generate any wastes, is an ideal method for producing polyesters. We report a rapid, environmentally-benign, solvent-free method for synthesis of poly(butylene succinate) (PBS) and poly(lactic acid) (PLA) through microwave irradiation in the presence of tin catalyst. The microwave irradiation accelerated the polymerization rate more than 10 times compared with the conventional heating method. The PBS with average molecular weight (M_w) of 29000 and PLA with 16000 were obtained within 30 minutes.

研究の背景

最近、「グリーン購入」、いわゆる環境物品などを進んで調達するという考え方が広がりを見せている。企業、自治体、一般消費者にとっては、「グリーンプロダクツ」を購入することが、環境保全に貢献するインセンティブになる。なかでも、「バイオマス」（再生可能な、生物由来の有機性資源で化石資源を除いたもの）を原料とした樹脂は、「バイオベースプラスチック」と呼ばれ、身近でも話題に上るようになってきた。

順調に知名度の上がりつつあるバイオベースプラスチックだが、低価格での供給が難しくその普及を阻んでいる。「バイオマス・ニッポン総合戦略(平成18年3月31日閣議決定)」では、現時点で実用化されているバイオマス由来のプラスチックの価格を、2010年までに現在の400円/kg程度から200円/kg程度にしたいとしている。それでもなお価格が汎用樹脂の2倍もするものを、環境に優しいからといって消費者が購入し、急速に普及するかどうかは議論の余地があるが、大幅に製造コストを下げることが緊急の課題であることは間違いない。

化学合成系のバイオベースプラスチックは、今のところ全てポリエステル樹脂である。原料の全てまたは一部に石油を用いないことからグリーンプロダクツの代表格に取り扱われるが、ポリエステルの製造には、石油系、バイオマス系を問わず、多段階・高温・長時間の反応が必要なため、石油に依存したプロセスエネルギーを多量に使用しており、ハロゲン化原料や溶媒を使用することも多い。2000年代になって、いくつかの新しい触媒系による高効率の製造法が報告されているが、その工程には依然10時間以上の長時間を要しており、シンプルで、経済的で、環境にやさしく、かつ迅速な製造法の開発が産業界から望まれていた。

マイクロ波を駆動源とする重縮合

マイクロ波は、従来のヒーターやスチームとは異なり、物体を伝熱によら

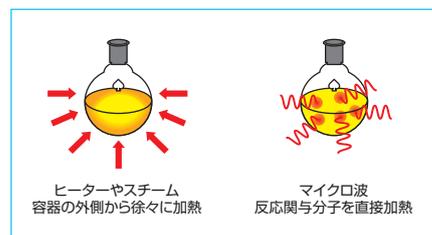


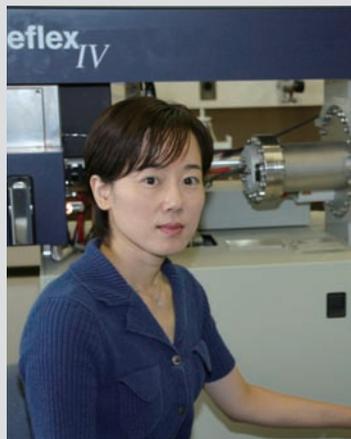
図1 従来の加熱法 vs マイクロ波加熱法

長畑 律子 ながはたりつこ

nagahata-ritsuko@aist.go.jp

環境化学技術研究部門 循環型高分子グループ 研究員(つくばセンター)

これまで、エンジニアリングプラスチックの合成に関する基礎研究、マイクロ波重合、質量分析による高分子材料評価に携わってきた。今後もこれらの経験を活かして、実用化を目指した材料技術の開発を続けていきたい。当面は、バイオマスから製造可能なプラスチックの普及を目指し、低コストかつ低環境負荷な縮合系高分子の新しい製造技術を開発して行く予定である。将来は、マイクロ波などの新しい反応場技術を実用化し、環境調和型化学プロセスを実現することを目標としている。



ず内部から高速かつ均一に加熱できる(図1)。そこでマイクロ波は、電子レンジをはじめ、食品の加熱・乾燥、セラミックスの乾燥・焼結、最近では化学合成にも用いられている(図2)。

われわれは、ポリエステル合成の基本反応である重縮合には、おもにマイクロ波をよく吸収する基質と脱離成分が関与していることに着目、脂肪族ポリエステル合成の加熱にマイクロ波を用いれば時間とプロセスエネルギーを大幅に削減でき、無溶媒化もできるのではないかと考えた。

ポリコハク酸ブチル(現在は石油系原料が主体だが、バイオマス原料からの製造も行われている)の合成では、原料のコハク酸と1,4-ブタンジオールにスズ系触媒を加え、耐熱ガラス製試験管に入れてシングルモードのマイクロ波(2.45GHz)を照射して、設定温度(>200℃)が一定になるように制御した。マイクロ波は最大出力を200Wとするよう設定するが、実際にはごく短時間に温度が上がるため、反応中は約50Wの低出力でON/OFFが繰り返される。溶媒を用いずに溶融状態で反応させると、20分後には平均分子量2万(M_w)以上のポリマーが生成した。この際、排気設備は必須ではないが、高分子量を得るために適度な減圧条件を組み合わせてもよい。一方、通常加熱法(オイルバスを使用)では、同じ温度・時間条件の場合、分子量数千の重合物



図2 電子レンジで化学合成

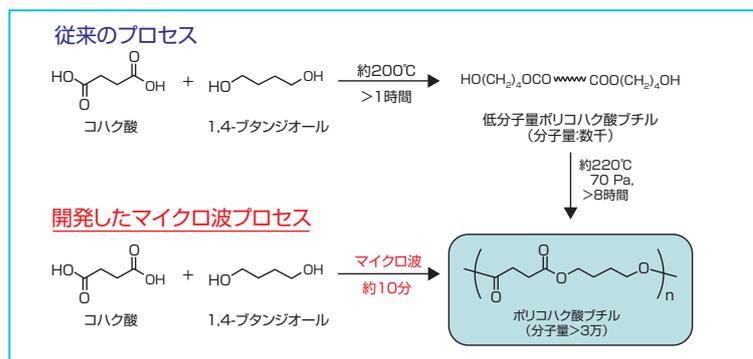


図3 ポリコハク酸ブチルの合成

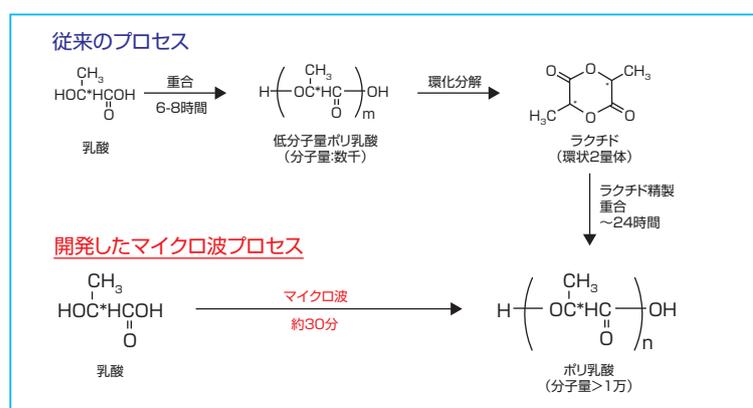


図4 ポリ乳酸の合成

しか得られないので、この反応は明らかにマイクロ波により加速されたと言える(図3)。

次に、ポリ乳酸に適用した結果を紹介する。ポリ乳酸は、工業的には、低分子量ポリ乳酸からの解重合により環状2量体であるラクチドをいったん合成・精製し、その開環重合により高分子量体を得る工程数の多い方法によって製造されている。この多工程が低コスト化を阻んでいると言われている。われわれは、乳酸(バイオマス原料)から溶媒を使わず直接重縮合をマイクロ波で行い、1段階で分子量を2万以上まで上げる手法を開発した。この技術の

開発により、従来の直接重縮合では分子量1万以上のポリマーを得るのに30時間以上を要していた工程を、わずか30分で行うことが可能になった(図4)。

今後の展開

今後は、乳酸やコハク酸系ポリマーなどの脂肪族ポリエステル類の省エネ・高効率の合成法、直接共重合によるこれら脂肪族ポリエステル共重合体の高効率の合成法の開発を進め、これらの合成法の実用化を目指した実験室規模での製造プロセスの基盤データの取得を行う予定である。

関連情報：

- 特願 2004-364611「脂肪族ポリエステルの製造方法」、特願 2005-313730「ポリ乳酸の製造方法」など
- 共同研究者：ベルマチシバン・竹内和彦
- マイクロ波を駆動源とするバイオベースポリマーの高効率製造法技術開発は、現在、NEDO「産業技術研究助成」により進めている。