

- sium Series*, No. 666, p. 336 (1997).
 2) 石崎文彬: 化学と生物, 34, 232 (1996).
 3) Tanaka, K., Katamune, K., and Ishizaki, A.: *Can. J. Microbiol.*, 41, 257 (1995).
 4) Tanaka, K., Katamune, K., and Ishizaki, A.: *Biotechnol. Lett.*, 15, 1217 (1993).
 5) Ishizaki, A. and Ueda, T.: *J. Ferment. Bioeng.*, 80, 287 (1995).

12. 生分解性プラスチック LACEA

小林 直樹・黒木 孝行・井門 修平 (三井東圧化学㈱名古屋研究所)

廃棄物処理問題の対策の一つとして、また環境に調和する新素材としてさまざまな生分解プラスチックが提案されている。なかでもポリ乳酸は、透明性、安全性、安定性などの総合的な物性の高さ、処理の容易さおよび原料を含めた経済的優位性により注目されている。

また、ポリ乳酸を始めとするいくつかの生分解性ポリマーは生分解するという観点とは別に、枯渇していく可能性のある石油などの化石資源に代わる再生可能資源 (Renewable Resources) を原料とする新素材として新たな注目を集めており、マテリアルリサイクルやサーマルリサイクルとは異なった「バイオリサイクル」あるいは「エコリサイクル」という新しい概念が提唱されている。¹⁾

当社ではコーンなどを原料として発酵法で得られる乳酸をその環状2量体であるラクタイドを経ることなく、直接重合する新しいポリ乳酸の製造方法を見いだした。²⁾すなわち、我々は高活性の触媒を用いて反応速度を上げ、溶媒を用いることにより反応系からの脱水を効率良く行い、かつ比較的低温で反応を行うことにより分解を抑えることによって乳酸から直接脱水縮合する方法で実用的な強度を持つポリマーを得ることができた。

この方法で得られたポリ乳酸「LACEA™」の特徴を明らかにするとともに、基本的な物性を測定した。さらに種々の成形加工を実施し、実用的な応用についての検討を行った。

1. ポリ乳酸の直接重合

ポリ乳酸は、従来乳酸の環状2量体であるラクタイドを触媒によって開環重合させる方法によって合成されていた。^{3,4)}しかし、この方法で高分子量ポリマーを得るためには、ラクタイドの精製を必要とする問題があった (Fig. 1)。乳酸を直接脱水重合する方法は従来から検討されてきたが、分解反応が伴うために実用的強度を有する高分子量ポリ乳酸は得られなかった。⁵⁾我

々は高活性触媒を用い、有機溶媒中比較的低温で重合反応を行い、分解反応を抑制しつつ副生水を効率的に除くことにより、高分子量のポリ乳酸 (=LACEA) が得られることを見いだした。

Table 1 に示したように、直接重合法で得られた LACEA は、従来のラクタイド法で得られるポリ乳酸と比べて触媒や残存モノマーといった不純物を減少させることができる。熱安定性についても、5%重量減少温度が直接法で得られたものが 330°C であるのに対し、ラクタイド法のもは 300°C と 30°C 低く、直接法のほうが熱安定性が高くなっている。また耐候性は、ウェザロメータによる耐候性試験による強度保持率が直接法の方がラクタイド法よりも高い値を示した。⁶⁾

さらに直接重合法は、水酸基とカルボキシル基を持ついろいろな化合物をポリマーの中に取り込むことができ、乳酸とヒドロキシカルボン酸とのコポリマーや、ジオールとジカルボン酸から得られるポリエステルなどが合成できる。⁷⁾このようなコポリマー化により硬くて透明なシートから、ポリエチレンに似た柔らかいフィルムまで作ることができる。

2. LACEA の成形加工

Table 2 に LACEA の基本的な機械物性を示す。LACEA の H タイプは高剛性で透明性が高く、ポリスチレンの物性と似ている。この樹脂は従来の方法を

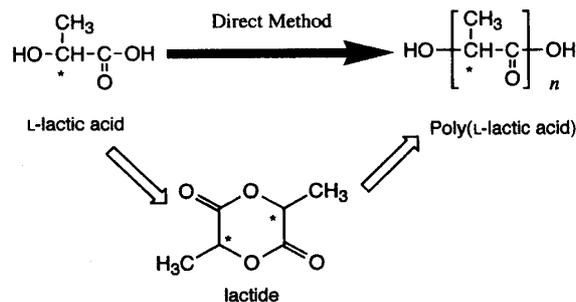


Fig. 1. Synthetic scheme of Poly(L-lactic acid).

Table 1. Characters of direct method PLA.

	Direct method PLA (LACEA)	Lactide method PLA
Monomer	lactic acid	lactide
Inpurities	a little	catalytic remnants low molecular weight components
Heat stable;		
5% weight loss temperature, °C	330	300
$\left[\frac{MI_{10 \text{ min}} - MI_{5 \text{ min}}}{MI_{5 \text{ min}}} \right]_{190^\circ\text{C}}, \%$	13	40
Weatherability*, JIS K6732 (Tensile strength rate), %	>95	>90
Comonomer type	hydroxy carboxylic acid dicarboxylic acid/diol	ring

* Shower, at 63°C, 18 min/120 min.

使って射出成形, 押出成形, ブロー成形, 発泡成形などが可能である。また押出成形によって得られたシートからは真空/圧空成形法により透明なトレイや容器やブリスターなどを得ることができる。またさらに得られたフィルム・シートを二軸延伸加工することによって透明性を保持したまま耐熱性, 高強度, 耐折曲げ性を持つフィルム・シートを与えることができ, 従来の延伸ポリプロピレンやポリエチレンテレフタレートフィルムの用途に対しても, 生分解性を付与することができる。

LACEAのSタイプは, 伸びが大きくポリエチレンに似た軟質ポリマーである。このポリマーは押出フィルムに適しており, ポリエチレン袋のような各種軟質フィルム用途に対して, 生分解性を付与することができる。またHタイプと同様にさらに二軸延伸加工をすることにより, より高い物性の軟質フィルムを得ることが可能である。

LACEAのTタイプは結晶化を促進したグレードであり, 射出成形容器で約150°Cとすぐれた耐熱性を示す。

3. LACEAの分解

ポリ乳酸の加水分解性や酵素による分解については, 従来よく知られている。生分解性評価試験法のISO最終ドラフトの一つである養生コンポストを使った試験を行うと, ほぼ定量的に分解する。実際に運転されているコンポスト施設では生ゴミなどが高温で発酵している。そのコンポスト中でポリ乳酸の分解の様子を¹⁴Cでラベルした乳酸から合成したポリ乳酸を用いて, 生分解により生成する炭酸ガスの発生を放射活性により追跡したところ, 速やかにかつ定量的に分解が進むことがわかり, この結果は薄物成形品であれば1週間程度で分解するという事実と対応している。⁸⁾

また, 焼却時の燃焼熱がポリ乳酸はポリエチレンやポリプロピレンなどの従来のプラスチックに比べて1/2~1/3と低く, ゴミ焼却炉にかかる負荷も小さく, また燃焼時に有毒ガスも発生しない。

4. おわりに

ポリ乳酸は植物を原料とし, 使用後生分解により自

Table 2. Typical properties of LACEA (Poly(lactic acid))

Properties		type H	type S	type T
Tensile strength	kgf/cm ²	680	400	690
Tensile elongation	%	5	110	5
Flexural strength	kgf/cm ²	900	550	870
Flexural modulus	kgf/cm ²	35,000	24,000	35,000
Izod impact strength	kgf cm/cm ²	2.8	3.0	2.8
Vicat softening point	°C	60	60	150

然に還り、分解時に発生する二酸化炭素や水がまた植物の光合成により、再び原料となる自然界の大きなサイクルに組み込まれた新素材であると言える。実用化を考えるうえでの課題の一つはそのコスト、経済性であるが、新たな技術のブレークスルーと量産化によって経済性の問題が克服されると思われる。

文 献

- 1) Kawashima, N.: *JPI Journal*, **34**, 654 (1995).
- 2) Ajioka, M., Enomoto, K., Suzuki, K., and Yamaguchi, A.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 2125 (1995).
- 3) Schneider, A. K.: U.S. Patent 2703316 (1955).
- 4) Dittrich, W. and Schulz, R. C.: *Angew. Makromol. Chem.*, **15**, 109 (1971).
- 5) Asakura, S. and Katayama, Y.: *J. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 956 (1964).
- 6) 味岡正伸: *Packpia*, **523**, 28 (1996).
- 7) Ajioka, M., Kameoka, T., Kashima, T., and Yamaguchi, A.: *SPE Conference Proceedings*, p. 1834, Boston, Plastics Engineering (1995).
- 8) 川島信之: *化学経済*, **44**, No. 3, 36 (1997).