

Lactic Acid を用いた PLA の合成と Lipase による生分解性の評価

日大生産工（院） ○新山 義人

日大生産工 柏田 歩

日大生産工 松田 清美

【緒言】

プラスチックは人類が合成した全く新しい材料で、様々な用途に使用され、この四半世紀のうちに瞬く間に普及した。ところがこの普及により半世紀前には予想しなかった環境問題が起こってきた。著しい経済成長に伴う大量生産、大量消費により現在では年間約 1 億トンが生産されている。しかし長期的な安定性を求めて開発されてきたプラスチックは、焼却時に高熱と腐食性ガスを発生するので焼却炉は損傷を受け、埋め立てにおいても腐らないため埋め立て地の短命化を招き、さらに跡地利用が難しい。地球では、石油の燃焼により毎年炭素換算で 55 億トンの炭酸ガスが大気中に放出されており、海洋や森林での吸収を差し引いても 33 億トンの炭酸ガスが大気中で増加している。しかも、石油は限りある資源である。従って石油を原料としないプラスチックの製造と、石油に代わるエネルギー源の獲得は人類にとって避けられない問題である。さらに言うならば、非分解性のプラスチックが自然環境下に廃棄されると、自然環境中に蓄積し美観を損なうばかりでなく、生体を破壊するという問題がある。そこで、新しい処理による資源化に加え、基本的には地球環境保全のために、地球に優しい材料開発、すなわちエコマテリアルの開発が急務であり、その趣旨に沿った 1 つが分解性ポリマーの開発である。

本研究では、微生物によって分解され、自然の循環サイクルに還元できるとして脚光を浴びている生分解性ポリエステルであるポリ乳

酸 (PLA) について合成や物性、分解性などについての検討結果を報告する。

【実験】

・ PLA の合成

Lactic Acid 約 30g, Diphenyl Ether 約 200cm³, 触媒として Tin(II)2-Ethylhexanoate 約 0.1g をセパラブルフラスコに入れ窒素雰囲気下、約 30mmHg 減圧下、約 140°C のシリコンオイルバス中で 24(48)時間、脱水重縮合を行った。脱水重縮合後、常温まで冷やし、析出する結晶を吸引ろ過し、Chloroform で溶解、Hexane を再び加え析出させ、吸引ろ過、減圧乾燥を行った。またろ液に Hexane を加え、白色粘性物質が塊になるまで攪拌した。吸引ろ過後、生成物をできるだけ少量の Chloroform で溶解し、5°C 以下の Hexane 中で析出させた後、吸引ろ過、減圧乾燥させ生成物を得た。

・ 分解試験

Acetone 5cm³ に対し、ポリマー 30mg を溶解させ、乾燥させて試験管内膜を調製した。次に、試験管内膜に pH6.00 (微生物による有機物の生分解が活発に行われるのは、通常 pH6.00 の土壤環境中である) に調整したリン酸緩衝溶液 6cm³ に対し、*Pseudomonas* sp. 由来 (微生物由来) の Lipase を 1 本当たり、3unit となるようにして加えると同時に、Lipase を加えていないものを Blank として用意した。分解試験を 50 時間行い、分解の過程を見るため、2 時間半ご

Synthesis of PLA with Lactic Acid and Evaluation of Degradability by Lipase.

Yoshihito NIIYAMA,

Ayumi KASHIWADA and Kiyomi MATSUDA

とに 0.1M-HCl を加え Lipase の反応を停止させた。(同時に Blank にも HCl を加える)

分解反応を停止させた試験管から溶液を 4cm³ 採取し、ろ別した。このろ液からマイクロピペッターで 2cm³ を採取し、メスフラスコで 5 倍希釈をしたものを TOC (Total Organic Carbon : 全有機炭素) 測定試料とした。

TOC 値のは、TC (全炭素 : Total Carbon) 値から IC (無機体炭素 : Inorganic Carbon) 値を差し引いた値とする。そして、酵素を入れた溶液の TOC 値から Blank の TOC 値を差し引いて 5 倍し、最終的な酵素分解による TOC 値とした。

【結果及び考察】

PLA の重合は 24 時間と 48 時間行った。分子量、融点について Table 1 に示す。24 時間重合した PLA1,3 は \overline{Mn} (数平均分子量) が 250 前後、 \overline{Mw} (重量平均分子量) が 1000 前後とかなり低い値となった。しかし 48 時間重合した PVL4,5 は \overline{Mn} が 2740,3790 と、24 時間合成したものよりは高くなり融点も若干高くなった。すなわち、重合時間を変えると分子量や融点に変化がみられると考えられる。

全体的に分子量が低い原因として、考えられることを下記に示す。

- 1) 脱水重縮合の際、溶媒中に水分子が存在すると加水分解の開始剤として働き、分子量が低下する。
- 2) 反応温度が分子量に与える影響は大きく、高温では分子量の初期上昇は早いが次第に熱分解反応により分子量が低下する。
- 3) 脱水重縮合の際に LA オリゴマーが生成され、PLA 合成時の妨げとなる。

今後の課題としてさらなる合成時間と合成温度の検討をする。

TOC 測定による PLA の分解性の評価の途中経過結果を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 より PLA の TOC 値が 25 時間目を境に高くなっていくことがわかった。これは、ポリ乳酸が加水分解され、25 時間目以降は分解生成物であるオリゴマーなどが Lipase により生分解されていくと考えられる。

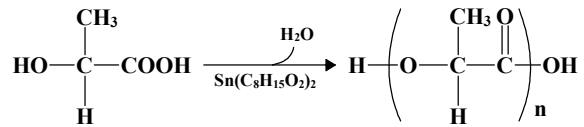


Fig. 1 Synthesis of PLA

Table 1 Properties of polymers

Polymers	\overline{Mn}	\overline{Mw}	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	Tm(°C)
PLA1	290	1470	5.10	120.0
PLA2	1380	1640	1.19	118.0
PLA3	250	1080	4.36	120.9
PLA4	3790	4880	1.29	146.9
PLA5	2740	3520	1.28	128.4

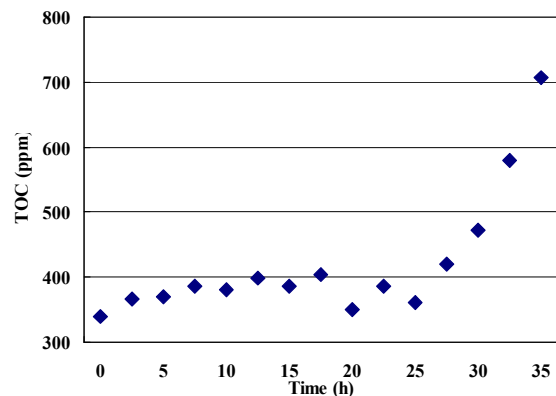


Fig. 2 TOC values of PLA after enzymatic degradation by lipase

【参考文献】

1. Masanobu Ajioka, Katashi Enomoto, Kazuhiko Suzuki and Akihiro Yamaguchi: Bull. Chem. Soc. Jpn., 68, 2125-2131 (1995) Basic Properties of Polylactic Acid Produced by the Direct Condensation Polymerization of Lactic Acid
2. ポリ乳酸 —医療・製剤・環境のために— 辻 秀人, 篠 義人 (株)高分子刊行会 1997 P.35
3. 石橋 正 生分解性プラスチックの本 日刊工業新聞社 2004 P126-129
4. 吉田 隆 脱石油素材化に向けた生分解性プラスチックの高機能化とその応用 (株)NTS 2003 P3-20