

固相重合法によるラクチドの重合

日大生産工(院) ○星野 弘気

日大生産工 柏田 歩・松田 清美

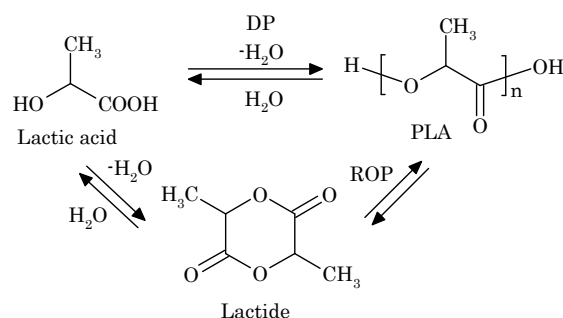
1 まえがき¹⁾

近年、脱石油材料やカーボンニュートラルなどの特性を有する環境適合型プラスチック材料としてポリ(L,L-ラクチド) (またはポリ(L-乳酸); PLLA) が盛んに研究され、実用化に至っている。ポリ乳酸(PLA)の持つ環境適合性、特に製造工程までを含めたCO₂排出量の少なさから PLA が汎用材料として普及することが強く望まれている。

PLLA の重合方法には現在実用化されている L,L-ラクチドの開環重合法(ROP), L-乳酸の直接重縮合法(DP)がある(Scheme 1)。その他に ROP または DP によって重合したプレポリマーを固体状態にして重合を進行させる固相重合法(Solid State Polymerization; SSP)がある。SSP はプレポリマーを結晶化させた後に、L,L-ラクチドの融点以上かつプレポリマーの融点以下の温度において重合を進行させる方法である。SSP には製造工程において以下のような優位な点がある。まず、SSPは有機溶媒による精製工程を省くことができるほどに PLLA 中のモノマー量を減少させることができ、コスト面・環境面での負荷軽減が可能である。そして、固体状態で重合を行なうため重合容器へのポリマーの融着がない。このため成型加工工程への移行が容易かつ熱によるポリマーの劣化・変性が生じない。また PLLA の物性に関する優位な点もある。PLLA の機械的強度、熱物性等に非常に大きな影響をもたらす因子として光学純度がある。ROP および DP においても重合条件と

触媒の十分な検討を行なわなければラセミ化が生じ、プラスチック材料として十分な物性を有する PLLA の重合が不可能となる。一方、SSP においては効果的に PLLA のラセミ化を抑制することができることが知られている。その結果プラスチック材料として十分な機械的強度、熱物性等を有する PLLA を重合することが可能となる。

本研究ではアルミニウムイソプロポキシド(Al(OiPr)₃)を重合開始剤として L,L-ラクチドの SSP による PLLA の重合を試みた。



Scheme 1

2 実験方法

重合開始剤 Al(OiPr)₃ により窒素雰囲気下 150℃で 10 分間 L,L-ラクチドの ROP を行なった。得られたプレポリマーを粉碎し窒素雰囲気下 105℃で 1 時間熱処理し結晶化させた後、窒素雰囲気下 150℃で所定時間 SSP を行なった。得られた PLLA 中の残存モノマー量を ¹H NMR によって測定した²⁾。また、PLLA の融点(T_m)および融解エンタルピー(ΔH_m)を示差走査熱量計(Differential Scanning Calorimeter; DSC), 光学純度を ¹³C NMR によって評価した。

Solid State Polymerization of Lactide

Hiroki HOSHINO, Ayumi KASHIWADA, Kiyomi MATSUDA

Table 1 Conditions and Results of Polymerization at Various Stage

	Time (min)	Remaining Monomer (%) ^{a)}	T _m (°C) ^{b)}	ΔH _m (J/g) ^{b)}	Crystallinity (%) ^{c)}
ROP	10	13.2	153.9	36.6	39.4
Annealing	60	12.4	157.3	38.4	41.3
SSP1	480	13.1	172.1	39.5	42.5
SSP2	960	2.8	176.1	70.7	76.0
SSP3	1440	0.7	180.3	75.8	81.5
SSP4	2190	2.6	179.5	69.3	74.5

a) Determined by ¹H NMR, b) Measured by DSC (1st scan, heating rate: 20°C/ min), c) Calculated using equation (1), Crystallinity (%) = 100 · ΔH_m / 93(J/g) ···(1)³⁾

3 結果および考察

それぞれの重合段階, 重合時間で得られた PLLA 中の残存モノマー量および PLLA の T_m, ΔH_m および結晶化度を Table 1 に示した. SSP において重合時間の増加に伴い結晶化度の飛躍的な増加が生じると共に, 残存モノマー量の飛躍的な減少も生じた. SSP において結晶化度が増加することでアモルファス領域に残存モノマーとポリマーの末端および触媒が濃縮される^{1)(a)}. 本系においても同様のことが生じ, アモルファス領域において Al(OiPr)₃ による L,L-ラクチドの ROP が生じ, SSP が進行したと考えられる. 以上のことから Al(OiPr)₃ を重合開始剤としても L,L-ラクチドの SSP が進行することを確認した. T_m に関しても SSP の進行と共に飛躍的な上昇が見られた. PLLA の融点は約 180°C であり⁴⁾, 本実験で得た PLLA の T_m も SSP の進行と共に 180°C となった. また, SSP によって得られた PLLA の ¹³C NMR スペクトルより, PLLA 鎖に D 体部分の存在は確認されなかった. このことから PLLA の物性を大きく低下させるラセミ化を起こさずに SSP を進行させることに成功した. 収率においてもプレポリマーに対して 90%前後の良好な収率で PLLA を得た. さらに SSP 後の PLLA と重合容器との融着は全く生じなかった.

4 まとめ

本研究の結果から Al(OiPr)₃ を重合開始剤として SSP が進行することを見出した. さらに従来の SSP と同様, 下記のような優位点を有する PLLA を重合することに成功した.

- 残存モノマー量が微量なため精製工程を必要としない
- ラセミ化を起こさず, 光学純度が 100%の PLLA の重合
- 高い融点を有する PLLA の重合

「参考文献」

- 1) (a) S. -I. Moon, C. -W. Lee, I. Taniguchi, M. Miyamoto, Y. Kimura, *Polym.*, **42**, (2001), p5059;
(b) Kazuya Shinno, Masatoshi Miyamoto, Yoshiharu Kimura, Yoshiaki Hirai, Hideo Yoshitome, *Macromolecules*, **30**, (1997), p6438.
- 2) Nobuhiko Yui, Pieter J. Dijkstra, Jan Feijen, *Makromol. Chem.*, **191**, (1990), p481.
- 3) E. W. Fischer, H. J. Sterzel, G. Wegner, *Kolloid-z. u. Z. Polym.*, **251**, (1973), p980.
- 4) Yoshito Ikada, Khosrow Jamshidi, Hideto Tsuji, Suong-Hyu Hyon, *Macromolecules*, **20**, (1987), p904