

## アルミニウム錯体によるラセミラクチドからの ステレオブロック型ポリ乳酸の合成

日大生産工(院) ○田所 貴雄  
日大生産工 柏田 歩, 松田 清美

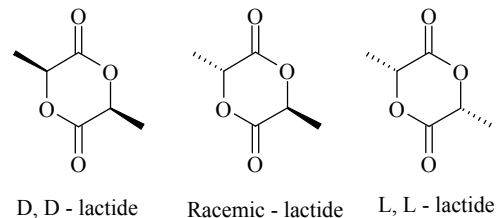
### 【緒言】

現在では石油を原料とするプラスチック材料が幅広い分野で使用されている。しかし、石油資源には枯渇の問題や、焼却処分による二酸化炭素の増加などの問題があり、これらを解決するために植物由来の生分解性材料が注目を集めている。中でもポリ乳酸(PLA)は生分解性だけでなく、二酸化炭素の増加を防ぐカーボンニュートラルの特性などで今後の材料として期待されている。しかし、汎用プラスチックに比べて製造コストが高いことから、リサイクルを行うことによってコストを低減することが課題となっている。

PLAのリサイクル方法は、使用後のPLAを乳酸に加水分解または乳酸の環状2量体であるラクチド(LA)に熱分解し、再び重合することによってPLAを製造する方法である。しかし、分解の際には、ラセミ化が起こってしまい、原料がL-乳酸のみで合成されていたとしても比率不明のD-乳酸が混入してしまう。そのためリサイクルPLAがポリ(D, L-乳酸)(PDLLA)となり著しく物性が低下して、プラスチック材料として使用できなくなるという問題が生じる。Scheme 1にラクチドの構造を示す。

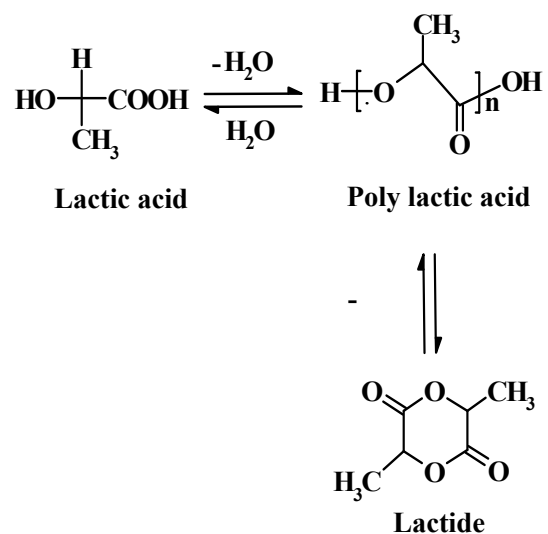
しかし、近年ではL-乳酸のみで重合されたポリ(L-乳酸)(PLLA)だけではなく、L-乳酸の光学異性体であるD-乳酸を含んだステレオブロック型ポリ乳酸(sb-PLA)の合成が研究されている。これにより、融点が200℃付近まで上昇し、材料としての物性が高くなる。

本研究では、リサイクル原料にL, L-ラクチドとD, D-ラクチド混合物を用い、ステレオブロック型ポリ乳酸を合成する。



Scheme 1

それにより、リサイクル後の原料からでもプラスチックとしての物性を保持することができる材料を得ることが目的である。Scheme 2にポリ乳酸の分解反応を示す。

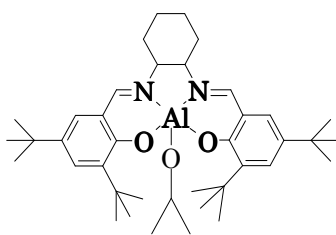


Scheme 2

触媒にはアルミニウム錯体(Scheme 3)を用いる。これはL体とD体のどちらとも反応するが、tBu基が立体障害となり、最初にL体と反応するとL体と反応しやすくなり、逆にD体が先に反応するとD体が反応しやすくなるという特徴があり、これによりステレオブロックを形成する。

Synthesis of Stereo Block Poly(Lactic Acid) from Racemic-Lactide with Aluminum Complex

Takao TADOKORO, Ayumi KASHIWADA, Kiyomi MATSUDA



Scheme 3

### 【実験操作】

PLA の熱分解による L-LA の合成は次のように行った。

- 1 wt%酸化アンチモン(III)を含む PLA 240 °Cで熱分解し、気化した L-LA を冷却管に析出させる。
- 析出した L-LA を取り出し、トルエンに 70 °Cで溶解させ、急冷することにより再結晶を行う。
- 室温で放置後、吸引ろ過し、L-LA を取り出し減圧乾燥させる。

アルミニウム錯体による L-LA の開環重合は次のように行った。

1. L-LA にアルミニウム錯体(モル比 250:1)を加え窒素雰囲気下、130 °Cで2時間重合させる。
- その後反応容器を急冷し溶液を固化させ、クロロホルムにより溶解させる。
- メタノールにクロロホルム溶液を加え析出させ、吸引ろ過して取り出した後、減圧乾燥させる。

### 【結果及び考察】

本研究で得られた PLA の融点及び分子量を Table 1 に示した。融点測定の結果 140～160°Cに融点を確認できたため、sb-PLA が形成されていると考えられる。D 体と L 体がランダムに重合している場合、融点は測定されない。また L 体の比率を上げていくと融点が低くなり、より D 体と L 体の比率が近い場合、融点は高くなるという結果を得た。逆に L 体の比率が大きいものは融点が低下した。これは L 体の比率が多すぎたために sb-PLA ではなく PLLA の融点が測定されたと考えられる。

分子量は L 体の比率が大きくなると上昇するという結果を得た。これは反応時間が長すぎたために反応の終盤でエステル結合により高分子鎖の伸長が起こり、そのために分子量が増加したと考えられる。

### 【参考文献】

- 1) Hideto Tsuji, Yoshito Ikada, *Macromolecules*, **20**, (1987),906-908,
- 2) 辻 秀人, 筏 義人, ポリ乳酸—医療・製剤・環境のために—, p11-42, (1997)
- 3) Y. Kimura etc., *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **38**, (2001), 1673-1679
- 4) 木村 良晴, 小原 仁実, バイオベースマテリアルの新展開, p21-31, (2007)

Table 1 Physical properties of the PLAs

Sample(D:L)	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	Tm(°C)
1(1:1)	42900	1.08	162.3
2(1:2)	50200	1.07	155.1
3(1:3)	52800	1.09	147.4
4(1:4)	67400	1.16	143.2
5(1:5)	41500	1.20	146.2