

乳酸のラセミ化を利用したポリ(D, L-乳酸)の合成

日大生産工 (院) ○星野 弘気

日大生産工 柏田 歩, 松田 清美

【緒言】

ポリ乳酸(PLA)は環境調和材料として知られている．近年プラスチック材料として利用され始めている PLA のほぼ全てが L-乳酸を原料とするポリ(L-乳酸)(PLLA)である．プラスチック材料として十分な物性を有する PLLA の合成原料には高純度の L-乳酸が必要であるが，高純度化には高いコストと多くのエネルギーが必要となる．そこで PLLA のリサイクルが検討されている．現在，D-乳酸を原料とするポリ(D-乳酸)(PDLA)と PLLA を含むホモポリマーよりも優れた物性を有する PLA プラスチック材料の製品化が検討されている．しかしこの PLA が製品化されリサイクル原料に混入した場合，リサイクル PLA の物性は著しく低下し，材料としての価値が激減してしまう．それにもかかわらずこのような問題に関して研究された報告がない．我々はリサイクル原料に PDLA が混入しても PLLA 以上の物性を有するリサイクル PLA を合成する方法の開発を目指している．我々が目標とする PLA を合成するためには L 体と D 体を等量含んだポリ (D, L-乳酸) (PDLLA) を合成する必要がある，本発表ではこの PDLLA の合成方法について報告する．

【実験】

・ PDLLA の合成

85-92 wt%乳酸を丸底フラスコに入れ

150 °Cで2時間かけて，760 Torr から 30 Torr に徐々に減圧した．その後 30 Torr，所定温度で6時間重合し，所定量のモレキュラーシーブを加え，所定温度で所定時間重合を行った．

・ 光学純度の決定

得られた PDLLA 中の L 体と D 体の量は旋光度測定によって評価した．濃度 1.0 g/dL で PDLLA をクロロホルムに溶解し，温度 25 °C，ナトリウム D 線 (589 nm) を用いて旋光度の測定を行った．光学純度 (OP) は式(1)によって計算した．

$$OP[\%] = [\alpha] / -156 \times 100 \cdots (1)$$

$[\alpha]$: 比旋光度

光学純度の評価をさらに精度よく行うために光学分離カラムによる分析も検討している．

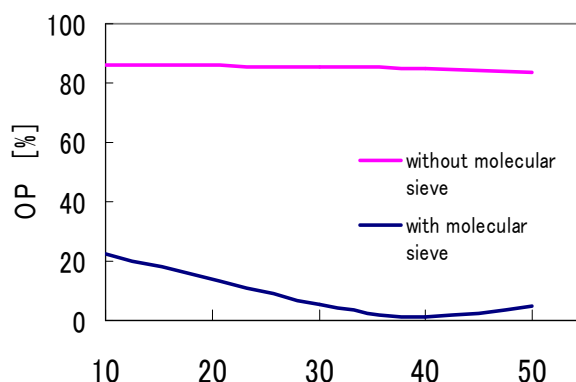
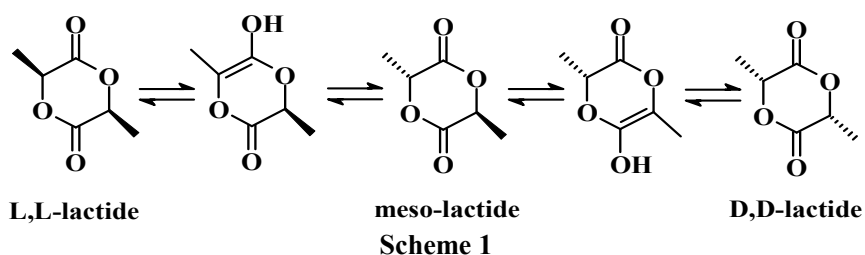
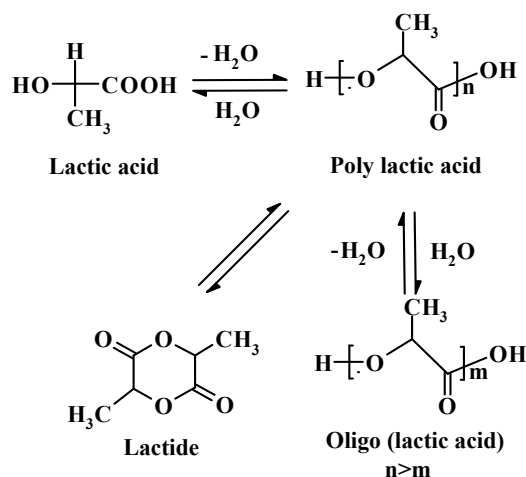
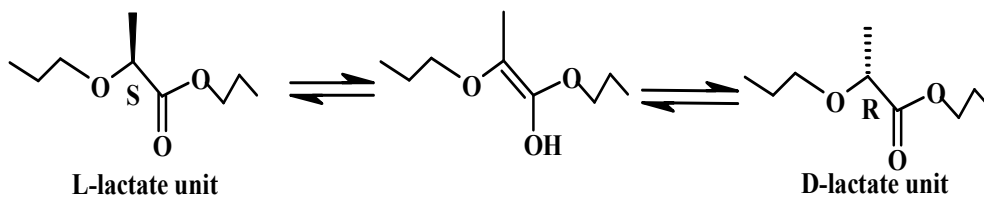


Fig. 1 Optical purity of PLAs as a function of reaction time.



Synthesis of poly (D, L-lactic acid) applying racemization of lactic acid

Hiroki HOSHINO, Ayumi KASHIWADA, Kiyomi MATSUDA



Scheme 3

【結果・考察】

L-乳酸から PLA をモレキュラーシーブの添加・無添加以外は同条件で合成し、得られた PLA の光学純度と時間の関係を Fig. 1 に示した. Fig. 1 よりモレキュラーシーブの添加後、40 時間重合を進めることによって PLA 中の D 体量と L 体量は、ほぼ等量となったことがわかる. 一方、モレキュラーシーブを添加していない場合は、反応時間 10~50 時間において D 体量は約 20 % であった. 原料は L-乳酸のみであるが、L-乳酸がラセミ化を起こしたため合成したポリマー中に D 体部分が含まれたと考えられる. PLA に関するラセミ化の機構には以下のようなことが提唱されている.

1. 高分子鎖内または高分子間のエステル交換反応¹⁾
2. ラクチドのエステル - ヘミアセタール互変異性²⁾ (Scheme 1)
3. 高分子鎖内でのエステル - ヘミアセタール互変異性³⁾ (Scheme 2)
4. PLA 末端基からのバックバイティング反応⁴⁾

乳酸からの PLA の重合には Scheme 3 に示したような解重合も伴う. 解重合の 1 つにエステル交換反応があり、PLA は乳酸オリゴマーへ解重合されてラセミ化が生じる. この解重合には乳酸オリゴマーの末端基を形成するための水分子の存在が必要である. 2 つめの解重合反応は PLA のバックバイティング反応によるラクチドへの解重合である. この解重合反応には水分子は必要ではなくバックバイティング時のラセミ化と生成されたラクチドのエステル - ヘミアセタール互変異性によるラセミ化の可能性はある.

モレキュラーシーブは細孔径を有し、この細孔径によって水分子が吸着される. モレキュラーシーブのこの働きによって系内の水分濃度は低下すると考えられる. そして水分濃度の低下に伴って PLA の分解反応は乳酸オリゴマー方向よりも水分子の存在を必要としないラクチド方向へと偏ると考えられ、この結果 PLA のバックバイティング反応と生成されたラクチドのエステル - ヘミアセタール互変異性が促進されたと考えられる. 以上のことがモレキュラーシーブの添加・無添加で合成した PLA の光学純度に大きな差異が生じた原因であると考えられる.

【参考文献】

- 1) S. I. Moon. et al., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **38** (2000), 1673-1679
- 2) Kopinke FD. et al., *Polym Degrad Stab* **53** (1996), 329
- 3) T. Tsukegi. et al., *Polym Degrad Stab* **92** (2007), 552
- 4) Fan, Y. et al., *Polym Degrad Stab* **80** (2003), 503