

立体選択重合による耐熱性を向上したポリ乳酸の合成

日大生産工 (院)
日大生産工

○田所 貴雄
柏田 歩, 松田 清美

【緒言】

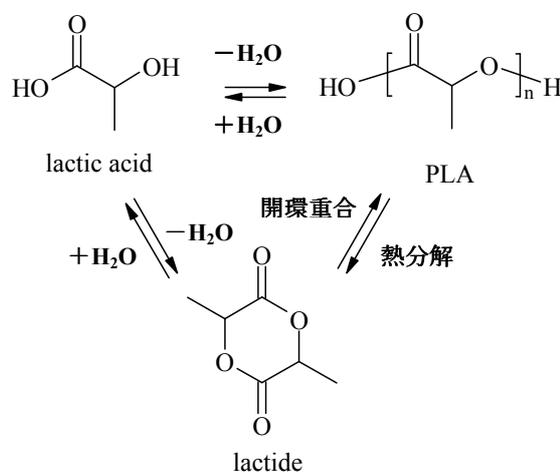
現在、ペットボトルをはじめプラスチック製品のほとんどが石油を原料としている。そのため、石油資源の枯渇や焼却処理による二酸化炭素の増加、今後の埋立地確保などが問題となっている。そこで、それらの諸問題を解決するために、生分解性のある材料や環境適合性のある材料が注目され、その中でもポリ乳酸(PLA)は機械的特性や透明性が良いこと、更にPLAは生分解性だけでなく、二酸化炭素の増加を防ぐカーボンニュートラルの特性などで注目、実用化されている。またリサイクルを行うことにより今後の用途の拡大が期待できる材料である。

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)(PDLA)となり著しく物性が低下し、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。そのためPLAの耐熱性の保持、向上を目的として、立体選択性触媒を用いてラセミラクチドからPLAの合成を行うことで耐熱性であるステレオブロックポリ乳酸(sb-PLA)を合成することができた。従って、耐熱性が保持できるのでリサイクル原料として有用である。

【目的】

本研究では、sb-PLAを合成することにより、プラスチック材料としての物性の向上を目的としている。

PLAの合成及び分解反応をScheme 1に示す。PLAを触媒存在下で高温・低圧における熱分解によりラクチドが生成する。合成の際、反応系内に水が多量に存在する場合、PLAまたはラクチドは加水分解されオリゴマーやモノマーなど低分子のものへ可逆的に分解される。



Scheme 1

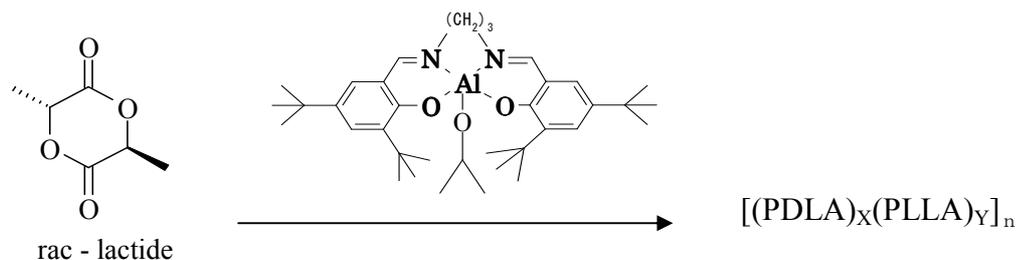
【実験操作】

PLAの熱分解によるLAの合成は次のように行った。

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

Synthesis of Poly Lactic Acid Improved in Thermostability by Stereoselective Polymerization

Takao TADOKORO, Ayumi KASHIWADA, and Kiyomi MATSUDA



Scheme 2

sb-PLA の合成反応を Scheme 2 に示す。

アルミニウムイソプロポキシド($\text{Al}(\text{OiPr})_3$)を基にしたリビング重合系のアキラルな触媒である。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、これによりラセミラクチドからステレオブロックを形成する。

ラセミラクチドの開環重合は次のように行った。

- 1 ラセミラクチド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。
- 2 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。
- 3 メタノールにクロロホルム溶液を加え PLA を析出させ、吸引ろ過後、減圧乾燥させる。

【結果及び考察】

融点測定の結果 D:L の比率が 1:1~1:3 までのものは 150~160°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 D:L の比率が 1:4 は融点が低下し、さらに分子量分布も他の比率に比べると広がっていた。これは L 体の比率が多すぎるた

に sb-PLA が合成されていないと考えられる。

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。

Table 1 Physical properties of the PLAs

Sample(D:L)	M_w	M_w/M_n	$T_m(^{\circ}\text{C})$
1(1:1)	42900	1.08	162.3
2(1:2)	50200	1.07	155.1
3(1:3)	52800	1.09	153.4
4(1:4)	45200	1.12	143.2

Table 1 より D:L の比率が 1:1~1:3 のものはある程度の融点を得られ、sb-PLA が合成されていると考えられる。

【参考文献】

- 1) Y. Kimura et al., *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **38**, (2001) 1673-1679
- 2) H. Du.; et al., *Macromolecules*, **40**, (2007) 1904-1913
- 3) Z. Tang.; et al., *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **44**, (2006) 4932-4938
- 4) H. Tsuji, Y. Ikada, *Macromolecules*, **20**, (1987) 906-908