

平成 29 年 6 月 10 日現在

機関番号：15301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K12245

研究課題名（和文）ポリ乳酸の光学分割重合法の開発

研究課題名（英文）Development of Optical Resolution Polymerization of Polylactide

研究代表者

木村 邦生（KIMURA, Kunio）

岡山大学・環境生命科学研究科・教授

研究者番号：40274013

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,000,000円

研究成果の概要（和文）：バイオプラスチックであるポリ乳酸(PLA)はD-乳酸単位が含まれると物性や生分解性に影響するため、D-乳酸単位を制御する必要がある。本研究では、重合結晶化を利用したPLLAの光学分割重合を検討した。ラクチドは可溶でポリマーは不溶の溶媒を用いてカチオン重合を行い、重合過程でせん断を印加してPLA結晶を析出させた。D-乳酸単位の共重合仕込み比率が減少するにつれて析出したPLA結晶中のD-乳酸単位含有率が重合仕込み比率より著しく低下すること、ならびに、せん断速度の増加によりPLLAの選択性が向上することが分かった。

研究成果の概要（英文）：Poly(L-lactide) (PLLA) is a top runner of biodegradable plastics and the properties are highly related to the content of unit of D-lactic acid (D-unit) in PLLA. Therefore, the content of D-unit should be strictly controlled. In this study, the new control method of D-unit in PLA was examined by the crystallization during ring-opening cationic polymerization of partial racemic lactide in solution under shearing. The content of D-unit of the precipitated polymer crystals was much lower than the content of D-unit in feed. Further, it was found that the shearing rate influenced on the content of D-unit and higher rate made the content of D-unit lower.

研究分野：環境学

キーワード：ポリ乳酸 重合結晶化 光学分割重合 バイオプラスチック 立体規則性 ラクチド

1. 研究開始当初の背景

地球環境問題が深刻化に伴い環境対応への要請が年々高まってきている。プラスチック材料に関しても、化石資源の枯渇や地球温暖化の防止の観点からカーボンニュートラルである植物由来という新しい付加価値へのニーズが高い。特に自動車業界では、燃費向上のための軽量化対策としてプラスチック使用量を増やしており、自動車リサイクル法で定められたリサイクル率を2015年以降には95%へ引き上げることから、自動車用プラスチック材料の環境対応が急務であり、バイオマスプラスチックへの期待は大きい。乳酸単位から成るポリ乳酸(PLA)は、比較的物性のバランスが良く、透明性も高いために汎用プラスチックの代替樹脂として精力的に開発されており、バイオマスプラスチックのトップランナーである。しかし、PLAの樹脂価格は200~300円/kgであり、汎用プラスチックの2~3倍の高価格が障害となり、市場拡大につながらない。PLAは、乳酸の環状2量体エステルであるラクチドの開環重合や乳酸の脱水重縮合によって調製されている。乳酸はキラル分子であり、L体とD体の2つのエナンチオマーが存在する。ポリL-乳酸(PLLA)のみでなく、D体を共重合すると、D体含有率に比例して融点や結晶性を低下させることができる。このように、PLAの立体化学構造は、特性、加工性、および生分解性に大きな影響を与えるために、PLAのL/D比を正確に制御する必要がある。通常は、光学純度の高いL-ラクチド(或いはL-乳酸)を用いてPLLAを調製し、必要に応じてD体を含むDL-ラクチドやメソラクチド(或いはD-乳酸)を共重合することでL/D比を制御している。L-ラクチドの原料であるL-乳酸は乳酸発酵によって作られているが、少量含まれるD体や不純物を除いて光学純度を上げる必要がある。D-乳酸は化学的にも合成できるが、通常はラセミ体が得られるので、光学分割によって精製する必要がある。いずれにしても、光学分割精製によって光学純度の高い乳酸やラクチドを作る必要があり、PLAの高価格の原因の一つである。乳酸やラクチドの光学純度が低くても、重合過程で光学純度を上げ、更にはL/D比を制御することができれば、上記した乳酸やラクチドの煩雑な精製工程を省略することで価格を抑えることができ、市場拡大が期待できる。

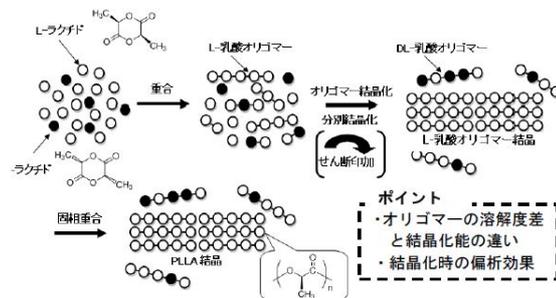
2. 研究の目的

環境対応への要請からカーボンニュートラルである植物由来という付加価値へのニーズ

が高く、バイオマスプラスチックであるポリ乳酸(PLA)への期待は大きい。しかし、PLAの価格が汎用プラスチックの2~3倍であり、市場拡大の障害となっている。乳酸はキラル分子であり、光学純度の高い乳酸を得るには、微生物合成や化学合成の際に副生するエナンチオマーを取り除く光学分割による精製工程が必要である。乳酸やラクチドの光学純度が低くても、重合過程で光学純度を上げ、更にはL/D比を制御することができれば、煩雑な乳酸の精製工程を省略することができ、PLAの低価格化が可能となる。そこで本研究では、触媒に頼ることなく、重合相変化を用いた光学純度の低いモノマーからのポリL-乳酸(或いはポリD-乳酸)の光学分割重合法を開発する。更には、重合系へのせん断印加によるPLAのL体とD体の共重合比率制御技術を開発する。

3. 研究の方法

本申請課題では、ラクチドの開環重合や乳酸の直接重合に適用し、ポリ乳酸の光学分割重合を達成する。ラクチドは溶解するがPLAは溶解しない溶媒を用いて重合を行う。その概念を下記した。



溶液中でオリゴマーが生成し、分子量と濃度の閾値を超えると、過飽和状態を経由してオリゴマーが析出し結晶を形成する。オリゴL-乳酸とオリゴD-乳酸はエナンチオマーであり溶解性、凝固温度や結晶性は同じであるが、L体とD体から成る共重合オリゴマーはジアステレオマーの関係になり、溶解性、凝固温度や結晶性に差が生じる。よって、成分別が可能となる。オリゴマー結晶内で固相重合により、最終的には光学純度の制御された高分子量が得られる。オリゴマーの溶解性や結晶化挙動の違いによって光学分割を誘起するために、触媒種にはよらず、汎用性が高い。また、外力であるせん断を重合系に印加し、L/D比を制御する重合技術を開発する。

平成27年度は、L-ラクチドならびにD-ラクチドとDL-ラクチドの開環共重合において、重合相変化を用いた光学純度の低い部分ラセ

モノマーから PLLA ならびに PDLA の調製を検討した。光学分割のポイントは、オリゴ L-乳酸とオリゴ L-,D-乳酸がジアステオマーの関係にあることである。重合溶媒に対するオリゴマーの溶解度が異なるために、溶解性の低いオリゴ L-乳酸を選択的に析出結晶化させることができ、更には結晶化の際の偏析効果によってオリゴ L-,D-乳酸が排除できる。よって、重合溶媒種、濃度、ならびに温度の光学分割効果を明らかにする。平成 28 年度は、平成 27 年度の知見に基づき、重合系にせん断を印加することで PLA の L/D 比制御技術を検討した。せん断によりオリゴマーの溶解性と結晶化挙動が影響を受けるために、せん断速度や印加のタイミングによって L/D 比を制御する。更には、乳酸の直接脱水重合系における光学分割重縮合を開発し、PLA の新しい効率的調製法を提供する。

4. 研究成果

本研究では、触媒に頼ることなく、重合過程でのオリゴマー結晶化である重合相変化を利用することで D-乳酸単位を含む光学純度の低いラクチドからの PLLA を光学分割的に合成する方法に加え、重合系へのせん断印加により PLA の共重合組成比率制御技術を検討した。

Table Results of polymerization ^{a)}

Run No.	Shear rate [s ⁻¹]	<i>r</i> [%]	Yield [%]	<i>M_v</i> ^{b)}	<i>T_m</i> ^{c)} [°C]
1	0	4.7	42	6700	156
2	147	4.2	45	4100	157
3	489	3.2	51	6300	162

a) Polymerizations were carried out at 80°C with TFMS in the mixed solvent of toluene and *n*-octane at χ of 95 mol-%. b) Viscosity-average molecular weight c) Melting point measured on a DSC with a scanning rate of 20°C/min in N₂ atmosphere

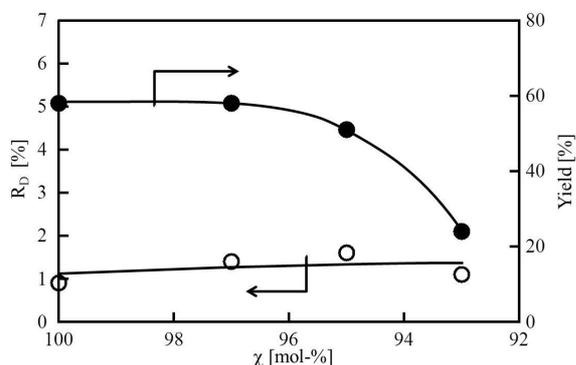


Fig. 1 Plots of content of D-unit (R_D) (○) and yield (●) of precipitated PLA prepared at shear rate of 489 s⁻¹ as a function of content of L-unit in feed.

ラクチドは可溶でポリマーには不溶の混合溶媒を用いてカチオン溶液重合を行い、重合過程で PLA 結晶を析出させた。結果を Table に示す。

¹H-NMR 測定により、析出した PLA の D-乳酸単位含有率をラセモ 2 連子比率から算出した。この重合系にせん断を印加すると、D-乳酸単位の共重合仕込み比率が減少するにつれて PLA 結晶の収率が減少したが、析出した PLA 結晶中の D-乳酸単位含有率が D-乳酸単位の共重合仕込み比率より著しく低下することが分かった (Fig. 1)。また、せん断速度の増加により PLA 結晶中の D-乳酸単位含有率がより減少し、D-乳酸単位の共重合仕込み比率が 95mol% でも D-乳酸単位含有率が 1mol% 以下と PLLA の選択性が向上することが分かった。共重合仕込み比率の減少に伴って、D-ラクチド単位を含むオリゴマーの生成確率とオリゴマー中の D-ラクチド単位の割合が増加する。るコオリゴマーの方がより溶解性が高く、D-乳酸単位の共重合比率が増加するにつれより溶解性が増大すると考えられる。よって、コオリゴマーは析出できずに溶液中に残るために、析出物の収率が減少したと考えられる。以上より、重合系にせん断を印加することで PLA の L/D 比制御技術を開発することができた。本研究で開発した方法は、特殊な触媒を必要としない簡便な方法であり、特殊なインフラも必要としないために工業的にも有用であると考えられる。また、本研究では PLA を対象としたが、その他の立体規則性高分子の光学分割重合や光学的選択合成法などとしても適応できると考えられる。

< 引用文献 >

A. Schindler, D. Harper, *Polym. Lett.*, **1976**, 14, 729 -734.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

岡本 衛、新 史紀、山崎 慎一、木村 邦生、重合相変化を利用した選択的ポリ L-乳酸の調製、第 31 回中国四国地区高分子若手研究会、2016 年 11 月 24 日 ~ 2016 年 11 月 25 日、鳥取県鳥取市とりぎん文化会館

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況（計 0件）

取得状況（計 0件）

〔その他〕

該当なし

6．研究組織

(1)研究代表者

木村 邦生（KIMURA, Kunio）

岡山大学大学院環境生命科学研究科・教授

研究者番号：40274013

(2)研究分担者

山崎 慎一（YAMAZAKI, Shinichi）

岡山大学大学院環境生命科学研究科・准教授

研究者番号：40397873

内田 哲也（UCHIDA, Tetsuya）

岡山大学大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号：90284083

(3)連携研究者

該当なし

(4)研究協力者

該当なし