

直接重縮合法によるポリ乳酸ジオールの合成と重合性の評価

(京工織大院工芸¹ 京工織大繊維セ² 群馬織工場³)

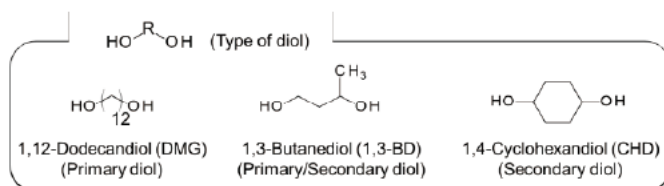
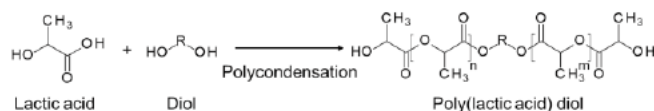
○大内宗¹・山根秀樹¹・木村良晴²・増谷一成²・山本真揮³

【緒言】ポリ乳酸は乳酸の直接重縮合法あるいはラクチドの開環重合法により合成されるが、直接重縮合法は高重合度ポリ乳酸の合成は困難ではあるが、ラクチド法に比べてより安価に合成ができる。両末端にヒドロキシ基を有するポリ乳酸ジオールはジオール存在下での乳酸の直接重縮合により合成可能であり、鎖延長反応による高分子量化や他のポリオールと組み合わせることにより新規高分子材料の創生が可能となることから、ビルディングブロックとしての利用が期待されている。そこで本研究では様々なジオールを用いてポリ乳酸ジオールを合成し(Scheme1)、その重合性評価を行った。

【実験】ジオールとして両末端-OH基が primary である 1,12-Dodecandiol (DMG)、primary と secondary の異なる-OH基を有する 1,3-Butanediol (1,3-BD)、および両末端-OH基が secondary である 1,4-Cyclohexandiol (CHD)を使用した。ジオール存在下 150℃、常圧下で縮合水を留去しながら L-乳酸(LA)を 5 時間加熱した。続いて、オクチル酸スズ 600 ppm を触媒として添加し、150℃、30 Torr で 35 時間加熱することによりポリ乳酸ジオールを合成した。ポリ乳酸ジオールの分子量は¹H-NMR および GPC により、末端基構造は¹H-NMR、³¹P-NMR により解析した。

【結果・考察】Fig. 1 に乳酸/ジオールの仕込み比を [LA]/[Diol]=30/1 とした場合のポリ乳酸ジオールの分子量の重合時間依存性を示す。重合時間とともにポリ乳酸ジオールの分子量は増加し、DMG、1,3-BD、CHD の順に重合速度が向上した。この結果より、secondary の-OH基を末端にもつジオールを用いると重合速度が増大することが分かる。これは-OH基に対するβ位の立体障害により、乳酸とのエステル化の進行とともにエステル交換反応が抑えられたためによるものと考えられる。Fig. 2 はポリ乳酸ジオールの末端-COOH基量の変化を示す。重合時間とともに-COOH基残量が減少する傾向が見られるが、特にCHDを用いると-COOH基が速やかに消失することが明らかとなった。このことから、反応性の異なる末端-OH基を有するジオールの使用により乳酸ジオールの重合速度や末端基構造を制御できることが明らかとなった。

【謝辞】本研究は、総合科学技術・イノベーション会議のSIP(戦略的イノベーション創造プログラム)「次世代農林水産業創造技術」(管理法人:農研機構 生研支援センター)の「地域のリグニン資源が先導するバイオマス利用システムの技術革新(SIPリグニン)」の課題内で実施した。



Scheme1 Synthesis of poly(lactic acid) diol

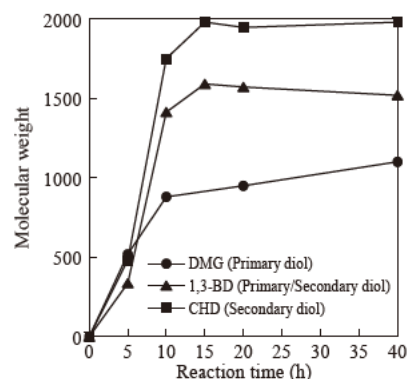


Fig. 1 Changes in the molecular weight with polymerization time.

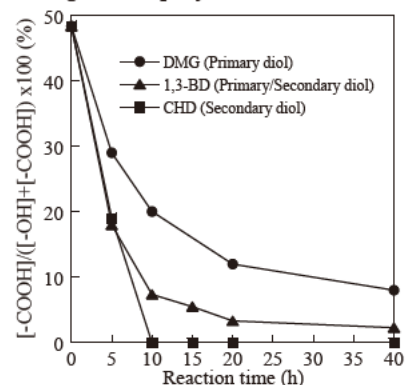


Fig. 2 Changes in the carboxy terminal group proportion analyzed by ³¹P NMR