

新触媒で可能なポリ乳酸の直接重縮合による新タイプの多分岐型ポリ乳酸の合成

背景

ポリ乳酸は、生物由来の乳酸がエステル結合により重合したポリエステル類に分類される生分解性プラスチックです。機械的特性も優れていることから、これまで多くの共重合体が開発され、石油由来の汎用プラスチックの代替として期待されていますが、合成法がネックになって汎用化していません。新しい合成法の開発が望まれています。

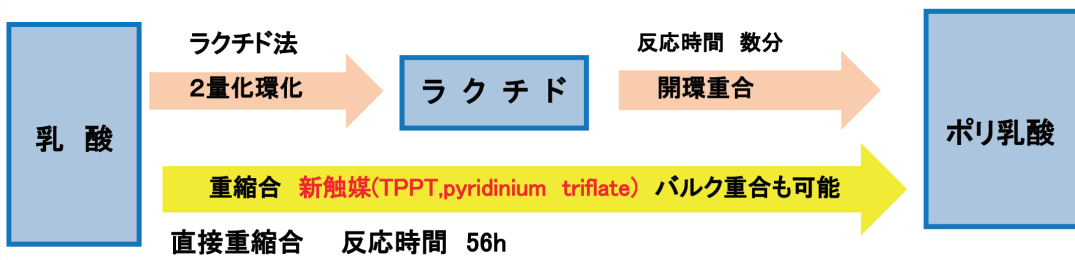
新触媒による直接重縮合を達成

ポリ乳酸の直接重縮合とラクチド法（従来法）との比較

特性比較

直接重縮合	ラクチド法
<ul style="list-style-type: none"> ・乳酸から縮重合で直接合成(短工程) ・新規触媒 有機オニウム塩 ⇒ 反応速度小 ・高分子化が困難でした ⇒分子量 16 万を達成 	<ul style="list-style-type: none"> ・乳酸からラクチドの生成と重合の 2 ステップ ・ラクチドを開環重合 ⇒ 反応速度大 ・高活性触媒 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ・高分子量ポリマー 分子量 20 万以上

生成プロセス



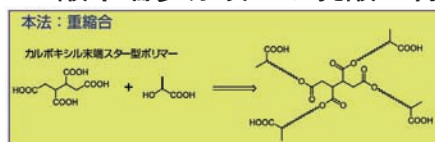
特徴

- ・合成プロセスが簡単
- ・反応速度が遅い ⇒ 分子量の制御が容易
- ・縮重合 ⇒ ポリカルボン酸との共重合で、**新タイプの多分岐ポリ乳酸の合成**
- ・無溶媒バルク重合にも適応

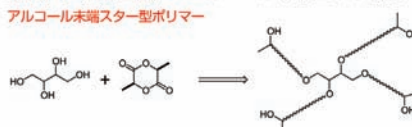
カルボン酸末端型多分岐ポリ乳酸の合成が可能 ⇒カルボキシル基の特性を利用した誘導体の合成

従来のラクチド法（開環重合）では合成できなかったポリカルボン酸との共重合が可能となり、ポリ乳酸の利用分野が広がります。

カルボン酸末端多分岐ポリ乳酸の特性



従来法 (=開環重合) ~アルコール末端型のみ可能
アルコール末端スター型ポリマー



①分岐数の違いによる分岐ポリマーの物性

表1. 分岐数によるスターポリマーの物性

Entry	core	n (分岐数)	Feed [CHLLA]	収率 (%)	Mn by NMR	DSC T _g	T _m	ΔH	X _c (%)
1	Linear	-	-	85	10000	57.1	160	50.1	53.5
2	1	4	1:120	55	8500	55.2	143	2.5	2.6
3	2	6	1:120	53	12000	57.4	140	0.1	0.1
4	1	4	1:300	75	18000	55.6	155	35.7	36.7
5	2	6	1:300	75	19000	57.8	153	19.2	19.7

②カルボン酸末端分岐型ポリ乳酸誘導体(塩)の溶解性

表2. カルボン酸末端スターポリマー アンモニウム塩の溶解性

Entry	Core	塩(末端基)	平均電数	Mn(NMR)	溶解度 (g/L)		
					H ₂ O	EtOAc	EtOH
1	1	Et ₃ N	1.4	6800	0	4.9	0.7
2	1	DMAP	1.9	6800	0	6.0	1.9
3	1	COOH	---	6800	0	4.1	0.4
4	2	Et ₃ N	2.6	7000	0	8.5	1.0
5	2	DMAP	3.9	7000	0	10.5	3.4
6	2	COOH	---	7000	0	6.0	0.4
7	3	OH	---	9000	0	6.8	0.2

③コア分子の形状が異なるポリマーの物性
(右表)

- ・非結晶ポリ乳酸(右表 Entry1~3)
- ・Core1は結晶性が大幅低下
- ・分子量増 ⇒ T_g、T_m、X_cが増加

表3. コア分子の形状によるスターポリマーの物性

Entry	Core	Feed [CHLLA]	収率 (%)	Mn by NMR	DSC T _g	T _m	ΔH	X _c (%)
1	1	1:120	52	11000	57.4	140	0.1	0.1
2	2	1:120	42	12000	55.9	135	0.3	0.3
3	3	1:120	42	13000	55.8	139	2.9	3.0
4	1	1:300	74	19000	57.8	153	19.2	19.7
5	2	1:300	72	25000	49.8	149	34.7	35.7
6	3	1:300	72	21000	55.7	151	33.1	34.0
7	Linear	-	85	10000	57.1	160	50.1	53.5

応用分野

低結晶性ポリ乳酸、ポリ乳酸の溶解性向上、新規ポリ乳酸誘導体などにより、医用材料や分散剤などへ応用が期待されます。

評価サンプルの提供

カルボン酸末端型分岐ポリマーのサンプルを提供します

特許・参考文献

特許

特開 2012-140383 「ラクチドの製造法」、特開 2007-145195 「ポリ乳酸合成のための有機酸系触媒」
特開 2009-087910 「生分解性ポリマーの製造方法」

参考文献

- ①安孫子淳その他2名：「Racemization - free Synthesis of Lactide Using an Onium Salt Catalyst」Chemistry Letters Vol.41 No.11, 1456-1458 (2012)
- ②安孫子淳：「Star-shape poly(lactic acid) with carboxylic acid terminal groups via polycondensation」Polymer 53 3842 ~ 3848 (2012)
- ③安孫子淳：「An Onium Salt-catalyzed Direct Polycondensation of Lactic Acid」Chemistry Letters Vol.37, No.7 708 - 709 (2008)

研究者

京都工芸繊維大学
大学院工芸科学研究科
バイオベースマテリアル学部門

准教授 安孫子 淳

新規触媒の開発、
新規反応による有用ポリマーの合成

研究テーマ

有機化学
有機合成