

協奏的酸塩基有機触媒を用いた  
PLA/PPG ブロック共重合体の精密合成

上熊須 和騎  
奈良先端科学技術大学院大学  
先端科学技術研究科  
物質理工学プログラム

主指導教員: 門多 丈治 客員教授  
先進機能材料研究室 (物質創成科学領域)

2024 年 4 月 11 日

## 目次

|     |                          |   |
|-----|--------------------------|---|
| 1   | 緒言                       | 1 |
| 1.1 | プラスチックの現状                | 1 |
| 1.2 | 生分解性プラスチック               | 1 |
| 1.3 | ポリ乳酸                     | 1 |
| 2   | 実験                       | 1 |
| 2.1 | 試薬                       | 1 |
| 2.2 | バルクでのラクチド開環重合            | 2 |
| 2.3 | 生成物の分析                   | 2 |
| 3   | 結果と考察                    | 2 |
| 3.1 | PPG1500 を開始剤とする精密ポリ乳酸の合成 | 2 |
| 3.2 | PPG3000 を開始剤とする精密ポリ乳酸の合成 | 2 |

## 概要

ポリ乳酸（PLA）は植物由来かつ生分解性を持つことから、既存プラスチックの代替材料として期待されている。ポリ乳酸は乳酸の二量体ラクチドをスズ触媒を用いて開環重合することで合成される。しかし、生成物にスズが残存することによる耐候性および耐熱性の低下や分子量が5万程度で分子量分布指数 ( $M_w/M_n$ ) が2程度と重合制御されていないことから、分子量と物性の関係が明確でないことが問題として挙げられる。そこで、本研究室では高活性、高効率かつ除去の容易な有機触媒を開発し、分子量、分子量分布および化学構造を制御したポリ乳酸の精密合成に成功した。既存プラスチックの代替に至らないもう一つの理由として硬くて脆く成形が困難であることがある。可塑剤の添加によるポリ乳酸の柔軟性改善が行われてきたが、引張強度が著しく低下することが分かっている。先行研究では柔軟なポリエチレングリコール（PEG）を開始剤とする PLA/PEG ブロック共重合体を市販の高分子量のポリ乳酸に添加することである程度引張強度を保持したまま、伸び率が200%を超えることが明らかとなった。そこで、PEG に比べて剛直なポリプロピレングリコール（PPG）を開始剤とする PLA/PPG ブロック共重合体を市販のポリ乳酸の添加剤とすれば、引張強度がポリ乳酸と同程度のまま伸びる材料ができると考えた。ここでは、添加剤として用いる PLA/PPG ブロック共重合体を研究室独自の酸塩基有機触媒を用いて精密合成を試みた。

## 1 緒言

### 1.1 プラスチックの現状

軽くて丈夫かつ成形加工性に優れ安価なプラスチックは、年間約4億t生産され、今後も生産量が増大していくと予想されている。一方で金属やガラスといった他資源と異なり、多くの物が混ざっていることから分別や再利用が困難であることから廃プラスチックの処理が課題となっている。当初、廃プラスチックは埋め立てにより処理していたが、高度経済成長に伴う廃棄量の急増による埋め立て処分場の不足から焼却処分が行われるようになった。後に焼却時にダイオキシンが発生していることが分かったが、2000年1月に「ダイオキシン類対策特別措置法」が施行されてからは、廃棄物処理施設からのダイオキシン類排出量は年々減少し、現在は施行前の200分の1程度まで低減されている。国内では廃プラスチック削減のための取り組みが行われ、消費者が分別排出したものを、市町村が分別収集し、それを事業者がリサイクルを行う「容器リサイクル法」の制定や従来の3R（リデュース、リユース、リサイクル）に加え、再生利用・バイオマスプラスチックに関する6つのマイルストーンを掲げた「プラスチック資源循環戦略」の提唱がなされている。

### 1.2 生分解性プラスチック

### 1.3 ポリ乳酸

## 2 実験

### 2.1 試薬

モノマーに L-lactide(L-LA), 開始剤にポリプロピレングリコール (PPG), 触媒に N,N-ジメチル-4-アミノピリジン (DMAP) およびそのトリフルオロスルホン酸塩 (DMAPH·HOTf) を用いた。L-LA は、トルエンを溶媒として3回再結晶化して精製したものを使用した。PPG は市販品をそのまま使用した。DMAP は減圧下で加熱し、再結晶させたものを、減圧乾燥後、窒素雰囲気下で保存して使用した。

## 2.2 バルクでのラクチド開環重合

L-LA の開環重合法を次に示す。まず, ニツ口梨型フラスコを減圧下でフレイムドライし, 室温まで冷却した後窒素雰囲気にした。そこに開始剤 (PPG) を任意の量, サンプル瓶に滴下し, ジクロロメタン ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) で溶解したものを加えた後, フラスコが室温と同程度になるまで, 溶液を揮発させた。つづいて, DMAP (6.1mg, 0.05mmol), DMAPH·HOTf (13.6mg, 0.05mmol), L-LA (720.7mg, 5.0mmol) の順に加え, 窒素気流下,  $100^\circ\text{C}$  オイルバス中で加熱攪拌した。一時間後に  $^1\text{H-NMR}$  分析のために, 少量の crude 反応物を採取した。残りの反応物を 3.5mL の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  に溶解させたものを, 冷メタノール中に滴下し析出させ, 白色固体状ポリマーを得た。

## 2.3 生成物の分析

### 2.3.1 $^1\text{H-NMR}$ 分析

JEOL 製 JML-ECA (600MHz,  $\text{CDCl}_3$  溶媒) により, 得られた生成物の  $^1\text{H-NMR}$  分析を測定した。反応率は, モノマー中のメチルプロトンと, ポリマー中のメチルプロトンの積分比から算出し, 理論分子量は, の式から算出した。

### 2.3.2 GPC 分析

## 3 結果と考察

### 3.1 PPG1500 を開始剤とする精密ポリ乳酸の合成

PPG1500 を開始剤とするポリ乳酸の分子量, 分子量分布を表 1 にまとめた。[M]/[I] < 200 の合成では, モノマー転換率が 99% 以上かつ, PDI が 1.19 以下と定量的な合成が可能であった。また, [M]/[I] = 20 では, ポリマーが析出しなかった。

### 3.2 PPG3000 を開始剤とする精密ポリ乳酸の合成

PPG3000 を開始剤とするポリ乳酸の分子量, 分子量分布を表 2 にまとめた。開始剤を PPG1500 としたときの合成と比較して, モノマー転換率が低下した。また, PPG1500 と同様に, [M]/[I] = 20 では, ポリマーが析出しなかった。

表 1 PLA-b-PPG1500 の合成結果

| run | [M]/[I] | Conversion<br>/% | Yield<br>/% | $M_n(\text{th})$<br>/g mol <sup>-1</sup> | $M_n$<br>/g mol <sup>-1</sup> | $M_w$<br>/g mol <sup>-1</sup> | PDI  |
|-----|---------|------------------|-------------|--|-------------------------------|-------------------------------|------|
| 1   | 20      | 100              | 4383        | -  | -                             | -                             | -    |
| 2   | 50      | 99               | 65          | 8707                                     | 13780                         | 15552                         | 1.13 |
| 3   | 100     | 99               | 75          | 15913                                    | 19501                         | 23178                         | 1.19 |
| 4   | 200     | 92               | 67          | 30326                                    | 32200                         | 40756                         | 1.27 |
| 5   | 500     | 84.4             | 54          | 73565                                    | 51258                         | 57326                         | 1.12 |

表 2 PLA-b-PPG3000 の合成結果

| run | [M]/[I] | Conversion<br>/% | Yield<br>/% | $M_n(\text{th})$<br>/g mol <sup>-1</sup> | $M_n$<br>/g mol <sup>-1</sup> | $M_w$<br>/g mol <sup>-1</sup> | PDI  |
|-----|---------|------------------|-------------|--|-------------------------------|-------------------------------|------|
| 1   | 20      | 80               | -           | -  | -                             | -                             | -    |
| 2   | 50      | 81               | 31          | 8268                                     | 13499                         | 14341                         | 1.14 |
| 3   | 100     | 89               | 54          | 15498                                    | 19240                         | 22799                         | 1.19 |
| 4   | 200     | -                | 37          | -  | 24152                         | 28996                         | 1.20 |
| 5   | 500     | 66               | 44          | 49546                                    | 28798                         | 38546                         | 1.34 |