

L-ラクチドとトリメチレンカーボネートの開環共重合

堤 主計* 近藤 匠* 三宅 芹奈*

Ring-opening Copolymerization of L-lactide with Trimethylene Carbonate

Chikara TSUTSUMI*, Takumi KONDOU*, Serina MIYAKE *

The random copolymers of L-lactide (L-LA) with δ -valerolactone, ϵ -caprolactone, 1,5-dioxepan-2-one or tetramethylene carbonate were synthesized for the improvement of the physical properties and the degradability of poly(L-lactide) in previous study. Also, the synthetic method of the L-LA random copolymers with high yield and molecular weight using $\text{Sn}(\text{oct})_2$ as catalyst has been established. In this work, random copolymer of L-LA with trimethylene carbonate (TMC) [poly(L-LA-*ran*-TMC)] was synthesized by ring-opening polymerization of L-LA and TMC under the presence of $\text{Sn}(\text{oct})_2$ for 24 h at 145 °C. The poly(L-LA-*ran*-TMC) was synthesized by first purifying the monomers by azeotropic distillation with benzene, followed by polymerization with $\text{Sn}(\text{oct})_2$ using the same equipment, representing an efficient one-pot process. The copolymer of L-LA with TMC at 80/20 feed ratio was able to synthesize poly(L-LA-*ran*-TMC) with a molecular weight of 8.2×10^4 and the highest yield of 85% in ethylbenzene (4 ml/1 g of monomer) at 145 °C for 24 h. In the influence of polymerization temperature, when temperature was low, the yield was a downward tendency. Furthermore, composition of the obtained copolymer was almost the same as the L-LA/TMC feed ratio at higher temperature. The initiator for the copolymerization turned out that 2-phenyl-2-propanol was suitable for polymerization.

1. 緒言

プラスチックは我々の生活のほか工業用製品にも利用されており、その便利から様々な分野で欠かせないものとなっている。しかし、プラスチックは石油製品であるため一般家庭ゴミのプラスチックは埋め立て処理では自然に分解されず環境中に残り、焼却処理では二酸化炭素を多く排出するといった問題がある。また、化学的・物理的に安定であるので、腐らず半永久的に残ってしまう。このような問題の解決策として生分解性ポリマーが注目されている^{[1],[2]}。

生分解性ポリマーの種類は大きく分けて3種類あり、微生物系、天然物系、化学合成系がある。これら分類の中で分子構造設計が容易であり、最も安価に製造することができる化学合成系が注目されており、中でもポリ乳酸は多く製造されるようになってきている。ポリ乳酸は生分解性ポリマーの中では融点など熱的特性が高いものに分類され、また、加水分解性や生体適合性に優れ、さらに分解後の産物が二酸化炭素と水であることから安全で自然に優しい材料である。ポリ乳

酸は生活の様々な部分に利用されており、フィルム、シート、食品用トレイの材料、携帯電話の外装などがある。ポリ乳酸の耐熱性や耐衝撃性向上のためにケナフなどとの複合体の作製や他の環状化合物との共重合体との合成などが検討されている。ポリ乳酸の物性や生分解性を改善するために、これまでにポリ乳酸の原料である L-ラクチド (L-LA) と環状カーボネート^{[3][5]} やラクトン^{[6][8]} との共重合体が合成されており、それら共重合体の物性や分解性について検討されている。

本研究室では、L-LA と共重合させるモノマーとして、 ϵ -カプロラクトン (CL)^{[9],[10]}、1,5-ジオキセパン-2-オン (DXO)^{[11],[12]}、テトラメチレンカーボネート (TEMC)^{[13],[14]}などを用いて共重合体を合成し、分解性のほかに熱的特性や機械的特性などの物性を評価してきた。本研究では、ポリ乳酸の改質のためにトリメチレンカーボネート (TMC) を共重合モノマーとして用い共重合体を合成した。また、上記共重合体の合成と同様に取扱が容易なオクチル酸スズ ($\text{Sn}(\text{oct})_2$) を触媒として、さらに分子量制御のためにアルコール開始剤を用いて重合条件を検討したので、その結果について報告する。

令和3年9月6日受付 (Received Sep. 6, 2021)

*新居浜工業高等専門学校生物応用化学科 (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, National Institute of Technology (KOSEN), Niihama College, Niihama, 792-8580 Japan)

2. 実験

2-1 試料

クロロホルム (㈱トクヤマ)、メタノール (日本アルコール販売㈱)、テトラヒドロフラン (THF、安定剤不含、富士フィルム和光純薬㈱) は、そのまま使用した。ベンゼン、エチルベンゼン、*d*-クロロホルム (0.05 vol%TMS 含有)、水素化カルシウムは富士フィルム和光純薬㈱製のものを使用した。ベンゼンとエチルベンゼンは水素化カルシウムで乾燥させたものを用いた。L-ラクチド (L-LA) {(3*S*)-*cis*-3,6-Dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione} (SIGMA-ALDRICH 製) は THF で再結晶により精製した。キシダ化学㈱から購入したトリメチレンカーボネート (TMC) も同様に精製した。触媒であるオクチル酸スズ ($\text{Sn}(\text{oct})_2$) (SIGMA-ALDRICH 製) は、そのまま使用した。開始剤として使用した 1 価アルコールは、富士フィルム和光純薬㈱製のベンジルアルコール、2-メチル-4-フェニル-2-ブタノール、2-フェニル-2-プロパノールを用いた。

2-2 L-LA/TMC 共重合体 (80/20) の合成

100 ml のナス型フラスコにオクチル酸スズを加え、モノマー/触媒比が 500 mol/mol になるように、モノマーである L-LA と TMC をモル比で 80/20 になるように加えた。共沸蒸留用溶媒としてベンゼンをモノマー 1 g あたり 5 ml、溶液重合用溶媒としてエチルベンゼンをモノマー 1 g あたり 2 ml になるように加えた。約 110 °C に温度を上げ、共沸蒸留により水を除去し、その後、オイルバスの温度を 145 °C まで上げ、24 時間重合させた。この共重合体の合成において、溶媒量、重合温度、開始剤を検討した。開始剤を用いた共重合では、モノマー/開始剤比が 500 mol/mol になるように開始剤を加えて実験を行った。開始剤の構造の違いによる重合への影響を収率や分子量の結果から評価し、重合に適している開始剤を検討した。反応溶液を常温まで放冷した後、クロロホルムに溶解させ、メタノール中に沈殿させた。得られた沈殿物を 60 °C で 3 時間真空乾燥させ、ポリマーを NMR (核磁気共鳴装置)、GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー)、DSC (示差走査熱量計) により組成比、分子量、熱的特性 (融点 T_m 、融解熱 ΔH_m 、ガラス転移温度 T_g) を求めた。

2-3 高分子の諸物性の測定

組成比は 400 MHz (Bruker AVANCE III HD 400) の核磁気共鳴装置を用い、 ^1H NMR 測定により L-LA と TMC の組成比を求めた。測定は、合成したサンプルを *d*-クロロホルムに溶解し、その溶液を NMR 用 5 mm Φ サンプルチューブに分注し測定した。0 ppm の TMS 信号を基準値とし、各シグナルのケミカルシフトと積分値から定性と定量を行った。

分子量 M_n と分子量分布 M_w/M_n は、㈱日立製作所 GPC (D-2520、カラム温度 40 °C) を用いて示差屈折計 (RI) 検出器により高分子を検出させた。溶離液にはクロロホルムを用いて、

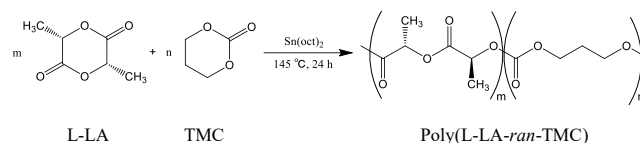
流速を 1 ml/min とした。分離用カラムは K-804L (Shodex) を、ガードカラムとして K-G (Shodex) を用いた。 M_n は標準ポリスチレンで作成した検量線から求めた。

熱的特性 (T_m 、 ΔH_m 、 T_g) は、㈱リガクの示差走査熱量計 (Thermo Plus 2/DSC8230) を用いて測定した。測定は昇温速度 10 °C/min、窒素雰囲気下で行った。

3. 結果および考察

3-1 ランダム共重合体の合成における溶媒量の検討

L-LA/TMC ランダム共重合体の合成において、モノマーに対する溶媒量を検討した。共重合は溶媒としてエチルベンゼンを加えて 145 °C、24 時間で行った (Scheme 1)。



Scheme 1 Ring-opening random copolymerization of L-LA and TMC with $\text{Sn}(\text{oct})_2$.

L-LA/TMC ランダム共重合体の合成において、最適な合成方法を確立するために、まず溶媒量の検討を行った。触媒にオクチル酸スズ (モノマー/触媒 : 500/1) を用いて、145 °C、24 時間でエチルベンゼンを溶媒に用い最適な溶媒量を検討した。この重合では、L-LA と TMC の仕込比を 80/20 で合成を行い、重合結果を Fig. 1 に示す。モノマー 1 g あたりエチルベンゼン量が 1 ml の時に、収率は 80% で分子量は 4.8×10^4 となり、良好な結果が得られた。溶媒量が増加するにしたがい、収率、分子量ともに増加傾向がみられ、4 ml/g の時に 85%、 8.2×10^4 が最大値となった。また、得られた共重合体の組成比は仕込比とほとんど同じ値であったことから、両モノマーの溶解性ならびに合成したポリマーのエチルベンゼンへの溶解性は適していたこともわかった。

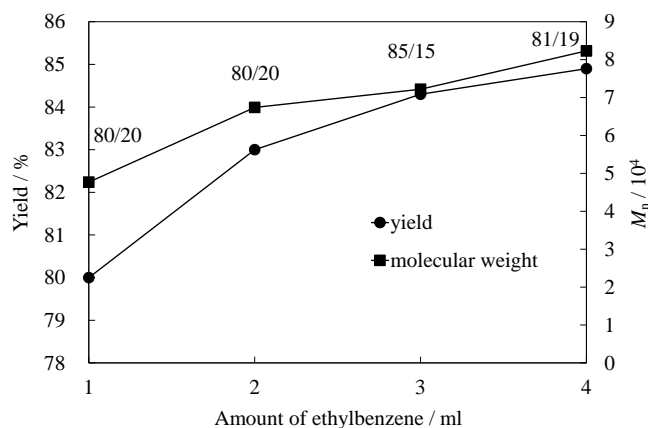


Fig. 1 Relationship between solvent/monomer ratio and yield or molecular weight for copolymerization at 80/20 of L-LA/TMC feed ratio in ethylbenzene at 145 °C for 24 h.

3-2 ランダム共重合体の合成における重合温度の検討

次に、L-LA/TMC ランダム共重合体の合成において、重合温度を 120、130、140、145 °C に設定し、重合温度の影響を調べた。なお、150 °C では反応溶液中でポリマーが褐変化するため検討しなかった。この実験では、L-LA と TMC の仕込比を 80/20 とし、溶媒量 3 ml/g で重合を行った。まず、収率において、120 °C で重合した場合 77.5%であったが、重合温度の上昇とともに収率は増加傾向となり、145 °C で最大値の 84.3%となった。一方、分子量は 120 °C で 10.7×10^4 で最大値を示したが、得られた共重合体の組成比は 94/6 と L-LA が仕込比よりもかなり多くなっていたことがわかった。重合温度が高くなるにしたがい、分子量はやや低下し、145 °C で 9.5×10^4 となった。得られた共重合体の組成比は、温度を高くしてもこの重合系においては、L-LA 含有量が仕込量よりも高くなることわかった。重合温度が 120 °C ではその傾向はより顕著であり、溶媒量がやや少なく、重合温度が低くなると L-LA が TMC よりも優先的に重合することがわかった。

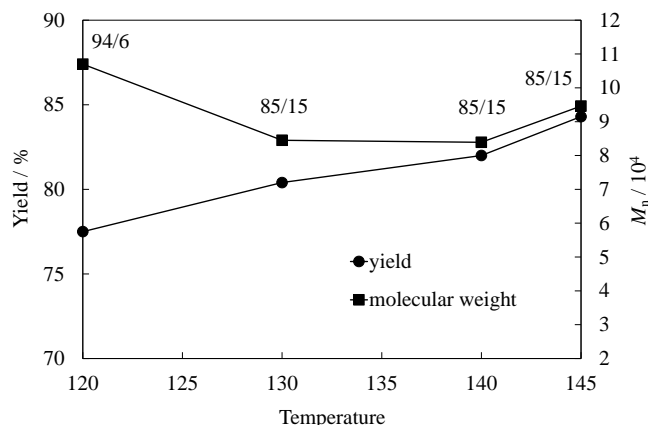


Fig. 2 Relationship between temperature and yield or molecular weight for copolymerization of L-LA/TMC at 80/20 of feed ratio with $\text{Sn}(\text{oct})_2$ in ethylbenzene for 24 h.

また、L-LA/TMC ランダム共重合体の合成における重合時間について検討した。重合時間は 18、24 時間とし、L-LA と TMC の仕込比を 80/20、溶媒量を 1 ml/g とした。重合時間 18 時間の時に収率 84.5%、分子量 7.1×10^4 となり、18 時間でも十分な結果を得られることがわかった。組成比は仕込比と同じ比率となり、24 時間の重合においても同様の結果であった。重合時間を 24 時間に延ばしたところ収率、分子量はそれぞれ 80.0%、 4.8×10^4 であった。これは重合時間が長くなることによって、解重合が起こり、その結果として収率や分子量が低下したものと考えられる。したがって、本重合では重合時間は 18 時間が最適であることがわかった。ただし、溶媒量や温度など他の因子との関わりもあることから重合時間も今後検討していく。

3-3 モノマー仕込比の検討

L-LA/TMC ランダム共重合体の合成におけるモノマー仕込比の検討を行った。触媒にオクチル酸スズ (モノマー/触媒 : 500/1) を用いて、145 °C、18 時間でエチルベンゼン (1 ml/g) を溶媒として用い重合を行った。これら重合結果を Fig. 3 に示す。L-LA/TMC の合成における収率は、L-LA 含有量 80mol% の時に 84.5%と最大値であったが、他の仕込比においても 80%前後の収率となっており、良好な結果であった。これに関連するように、得られた共重合体の組成比は、仕込比 80/20 を除いて L-LA 含有量がやや多く、TMC 含有量が少なくなる結果であったことから、TMC の重合性を検討する必要があることがわかった。分子量については、L-LA 仕込量が減少することによる低下傾向となっており、L-LA と TMC の仕込比が等量になればなるほど競争反応が起こりやすくなることが予想される。

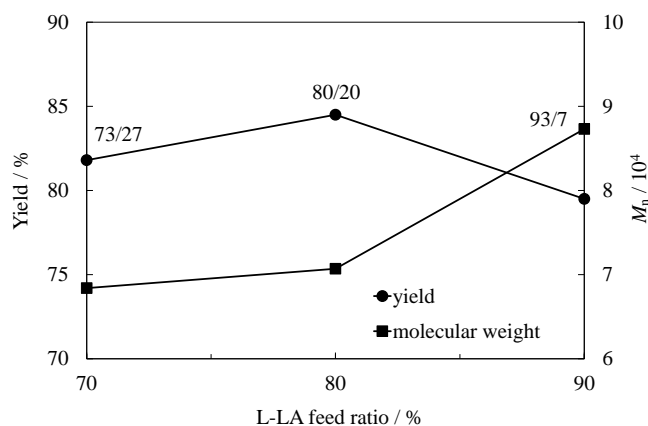


Fig. 3 Relationship between L-LA feed ratio and yield or molecular weight for copolymerization of L-LA/TMC at 80/20 of feed ratio with $\text{Sn}(\text{oct})_2$ in ethylbenzene at 145 °C for 18 h.

3-4 ランダム共重合体の合成における開始剤の検討

L-LA/TMC ランダム共重合体の合成において、分子量を制御する目的でアルコールを開始剤として用い、その検討を行った。開始剤には、ベンジルアルコール (BenOH)、2-メチル-4-フェニル-2-ブタノール (2M4P2BtOH)、2-フェニル-2-プロパノール (2P2PrOH) を用い (Fig. 4)、モノマー/開始剤の比率を 500/1 とした。触媒にはオクチル酸スズ (モノマー/触媒 : 500/1) を用いて、L-LA/TMC 仕込量を 80/20 とし、エチルベンゼン量 2 ml/g、145 °C、24 時間で重合を行った。これら結果を Fig. 5 に示す。収率は赤いプロットで表示しており、どの開始剤を用いた場合でも 80%以上と高収率で共重合体を得られ、BenOH を用いた時に最大値 89.8%であった。一方、分子量は BenOH を用いた場合、 4.1×10^4 で最も低い値となり、2P2PrOH を用いた時に 4.6×10^4 で最大値となった。仕込比を 80/20 とした場合、モノマーの平均分子量は約 135 となり、モノマー/開始剤の比率が 500/1 であることから、共重合体の理論分子量は 67,500 となるが、得られた共重合体の分子量は

やや低くなったものの分子量に大きな差はみられなかった。ただ、BenOH は 1 級アルコールで他は 3 級アルコールであることから 3 級アルコールの方がやや優位に開始剤として機能していることがわかった。また、2P2PrOH の方が、2M4P2BtOH よりも共鳴安定効果が高いことから、より分子量が伸長しやすくなったと考えられる。

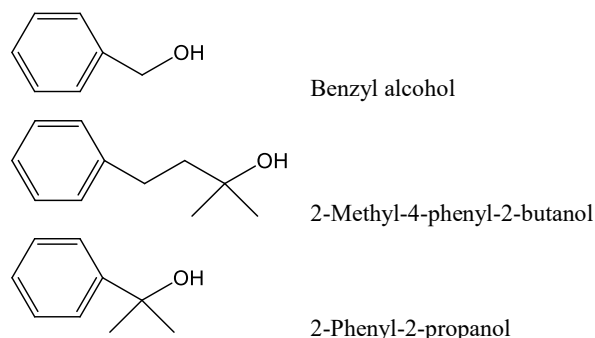


Fig. 4 Alcohol used for random copolymerization of L-LA and TMC.

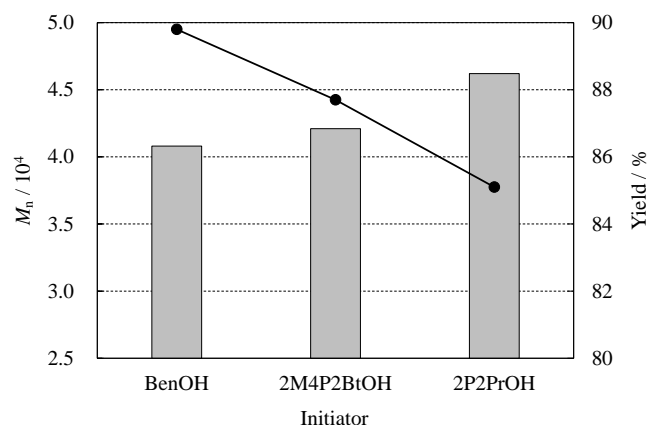


Fig. 5 Effect of initiator for copolymerization of L-LA/TMC at 80/20 of feed ratio with Sn(oct)₂ in ethylbenzene at 145 °C for 24 h.

4. 結論

L-LA と TMC のランダム共重合体にオクチル酸スズを触媒として用いた合成において、エチルベンゼン量、重合温度、重合時間、モノマー仕込比、開始剤の影響を検討した。溶媒量は 4.0 ml/g で収率、分子量ともに最大値となり、組成比は仕込比に最も近い値となったことから、4.0 ml/g が最適値であることがわかった。温度や時間は、収率や分子量において 145 °C、18 h が最適であった。モノマー仕込比と同じ比率の共重合体を得るためには、溶媒量、温度、時間を再検討する必要がある。

開始剤の影響については、開始剤に 1 価アルコールを用いて、エチルベンゼン中において 145 °C、24 h 共重合させ、重合結果を比較検討した。1 価アルコールである BenOH、2M4P2BtOH、2P2PrOH を用いて共重合を行ったところ、共重合体の分子量は、開始剤量によってある程度制御できる結果

が得られた。また、L-LA と TMC の仕込比を 80/20 として、開始剤の影響を比較したところ、2M4P2BtOH や 2P2PrOH を用いた場合、収率は BenOH よりも約 10% 高く、 T_m の (125 °C 前後) 存在する結晶性ポリマーを合成することができた。分子量は 2P2PrOH により合成した共重合体でやや高かった。総合的に判断して、2P2PrOH が共重合の開始剤に適していることがわかった。

参考文献

- [1] 土肥義治, 生分解性プラスチックハンドブック, エヌ・ティー・エス (1995)
- [2] 望月政嗣, 生分解性ポリマーのはなし, 日刊工業新聞社 (1995)
- [3] H. Wang, Z. Yao, Z. Li, Y. Zhu, C. Zhang, Z. Luo, T. Guo, Y. Gao, L. Zhang, K. Guo, *Eur. Polym. J.*, **127** (2020) 109570
- [4] L. Lia, H. Zhaia, T. Wang, X. Qiu, N. Qiang, P. Dong, Y. Bai, A.-Y. Peng, D. Quan, *Polymer*, **180** (2019) 121705
- [5] J.-H. Kim and J. H. Lee, *Polym. J.*, **34**, 203-208 (2002)
- [6] Q. Song, C. Pascouau, J. Zhao, G. Zhang, F. Peruch, S. Carlotti, *Prog. Polym. Sci.*, **110** (2020) 101309
- [7] H. Qian, J. Bei, S. Wang, *Polym. Degrad. Stab.*, **68**, 423-429 (2001)
- [8] P. Jacobs, Ph. Dubois, R. Jerome, Ph. Teyssie, *Macromol.*, **24**, 3027-3034 (1991)
- [9] 堤主計, 酒藤潤, 岡田舞, 尾路一幸, 畑和明, 高分子論文集, **66** (5), 155-163 (2009)
- [10] C. Tsutsumi, J. Sakafuji, M. Okada, K. Oro, K. Hata, *J. Mat. Sci.*, **44** (13), 3533-3541 (2009)
- [11] 堤主計, 津々木亜美, 原光志, 中山祐正, 塩野毅, 高分子論文集, **71** (1), 1-10 (2014)
- [12] C. Tsutsumi, T. Hara, Y. Ueno, Y. Nakayama, T. Shiono, *J. Biomater. Nanobiotech.*, **5**, 159-172 (2014)
- [13] C. Tsutsumi, T. Hara, K. Oro, K. Hata, Y. Nakayama, T. Shiono, *Green Chem.*, **14** (4), 1211-1219 (2012)
- [14] C. Tsutsumi, N. Fukukawa, J. Sakafuji, K. Oro, K. Hata, Y. Nakayama, T. Shiono, *J. Appl. Polym. Sci.*, **121**, 1431-1441 (2011)