

氏 名	ムン ソン イル
学位(専攻分野)	文 成 日
学 位 記 番 号	博 士 ( 工 学 )
学位授与の日付	博 甲 第 2 9 3 号
学位授与の要件	平成 15 年 3 月 25 日
研 究 科 ・ 専 攻	学位規程第 3 条第 3 項該当
学 位 論 文 題 目	工芸科学研究科 機能科学専攻
審 査 委 員	<b>Synthesis of Poly(L-lactic acid)s by Direct Polycondensation</b> (主査)
	教 授 木村 良晴
	教 授 堤 直人
	教 授 塚原 安久
	助教授 宮本 真敏

## 論文内容の要旨

ポリ-L-乳酸(poly(L-lactic acid) (PLLA))は再生可能資源から容易に合成される安価な生分解性高分子であり、循環型社会に適合した素材として期待されている。PLLA の合成は、乳酸の環状ジエステルモノマーである L-ラクチドの開環重合により行われてきた。しかしながら、このラクチド法ではモノマーの精製が必要となるためプロセスの簡易化の障害となっている。本研究では、L-乳酸の直接脱水重縮合について検討を加え、世界で初めて直接溶融／固相重縮合法により高分子量 PLLA の合成に成功した。本論文はその内容をまとめたものであり、研究の位置づけを述べた序章と、5 章からなる。

第 1 章では、L-乳酸の直接溶融縮合における金属系触媒のスクリーニングを行い、スズ(II)触媒(酸化スズ、塩化スズ) が最も高い重合度の PLLA を生成することを見出した。さらに、スズ(II)触媒にプロトン酸を添加すると触媒活性が大きく向上し、L-乳酸の直接重縮合に有効であることを見出した。この触媒では、比較的短時間で高分子量の PLLA が生成するだけでなく、スズ(II)単独触媒系で認められる生成ポリマーの着色とラセミ化が生じないことが判明した。これらの結果に基づいて、触媒系の構造と縮合反応機構について考察を行った。

第 2 章では、スズ (II) -ゲルマニウム (IV) およびスズ (II) -ケイ素 (IV) 系の複合触媒を用いて L-乳酸の直接重合を検討した。これらの触媒系では、スズ(II)単独触媒系に比べ比較的短時間で高分子量の PLLA が生成すること、さらに、生成ポリマーのラセミ化と着色も生じないことを見出した。この複合触媒ではゲルマニウム (IV) およびケイ素 (IV) 化合物はオキシ酸として働き、スズ(II)触媒の活性化に寄与すると考察している。これらの結果からオキシ酸により活性化されたスズ(II)触媒系と第 1 章のプロトン酸により活性化されたスズ(II)触媒系の PLLA の重合に対する比較検討を行っている。

第 3 章では、p-トルエンスルホン酸と塩化スズの複合触媒を用いて L-乳酸の直接重合を詳細に検討した。まず、L-乳酸を脱水縮合して乳酸オリゴマーを得た後、触媒を添加して溶融重合を行ない、2 万程度の分子量を有する PLLA を得た。このポリマーを続いて熱処理して結晶化させ、固相系で後重合を行うことにより縮合を進行させた。この固相後重合では PLLA の結晶化と共に分子量が飛躍的に上昇していくが、世界で初めて数 10 万の分子量を有する PLLA の直接合成に成功した。これは、直接重縮合法がラクチド法に十分対抗できる有力な重合法となることを示したものである。

第 4 章では、PLLA の熱的安定性や機械的物性を改善するため側鎖にベンゼン環を有する天然  $\alpha$ -ヒド

ロキシ酸である L-マンデル酸との共重合を行い、乳酸-マンデル酸共重合体 (PLM) を合成した。マンデル酸の仕込み比が高くなるとポリマーの分子量が大きく低下するが、その原因が環状オリゴマーの形成にあることを確認した。そして、マンデル酸単位によるポリマーの立体構造の変化を検討するとともに、共重合体の酵素分解性についても検討を行った。

第 5 章では、グリコール酸 (GA) と乳酸 (LA) の共重合体であるポリグリラクチンを環状ジエステルモノマー、グリコリドと L-ラクチドの開環共重合ではなく、GA と LA の直接重縮合により合成することに成功した。この方法においても、GA と LA との熔融重縮合の後、固相後重合を行うことを特徴としている。

以上のように、PLLA の新しい合成法と改質にわたる広い分野で研究を行い、新しい学術的な知見を得るとともに、PLLA の工業的応用展開に対する新しい指針を示した内容となっている。

### 論文審査の結果の要旨

申請者は、L-乳酸の直接脱水重合に詳細な検討を加え、従来のラクチド法にかわる新しいポリ-L-乳酸合成法を開拓した。その研究内容は、(1) L-乳酸の熔融重縮合に対する触媒のスクリーニングとプロトン酸-スズ(II)系複合触媒の発見、(2) ポリ-L-乳酸の分子量の飛躍的増大を可能とする熔融/固相後重合法の確立および反応機構の検証、(3) 直接重合法によるポリラクチド誘導体の合成からなる。現在、生分解性高分子として開発されているポリ-L-乳酸の簡便な直接重縮合法を開拓し、この分野におけるわが国の独自技術を確認したことは高く評価されており、近い将来のポリ-L-乳酸の大規模生産に直接寄与するものとなろう。

本論文の内容は申請者を筆頭著者とする次の 6 報に報告されている。

#### 公表論文

- 1) S. I. Moon, C. W. Lee, M. Miyamoto, Y. Kimura; Melt polycondensation of L-lactic acid with Sn (II) catalysts activated by various proton acids: a direct manufacturing route to high molecular weight poly(L-lactic acid), *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, 2000, **38**, 1673-1679.
- 2) S. I. Moon, C. W. Lee, I. Taniguchi, M. Miyamoto, Y. Kimura; Melt/solid polycondensation of L-lactic acid: an alternative route to poly(L-lactic acid) with high molecular weight, *Polymer*, 2001, **42**, 5059-5062.
- 3) S. I. Moon, C. W. Lee, I. Taniguchi, M. Miyamoto, Y. Kimura; Synthesis and properties of high-molecular-weight poly(L-lactic acid) by melt/solid polycondensation under different reaction conditions, *High Perform. Polymer*, 2001, **13**, S189-S196.
- 4) S. I. Moon and Y. Kimura; Melt Polycondensation of L-Lactic Acid to Poly(L-lactic acid) with Sn (II) Catalysts Combined with Various Metal Alkoxides, *Polymer International*, 2003, **52**, 299-303.
- 5) S. I. Moon, H. Urayama, Y. Kimura; Structural Characterization and Degradability of Poly(L-lactic acid)s Incorporating Phenyl-substituted  $\alpha$ -Hydroxy Acids as Comonomers, *Macromolecular Bioscience* (in print)
- 6) S. I. Moon, K. Deguchi, M. Miyamoto, Y. Kimura; Synthesis of Polyglactin by Melt/Solid Polycondensation of Glycolic/L-Lactic acids, *Polym. Int.*, submitted.