

氏 名	ひらお こういち <b>平尾 浩一</b>
学位(専攻分野)	博 士 ( 工 学 )
学 位 記 番 号	博 甲 第 5 7 5 号
学位授与の日付	平成 22 年 9 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工芸科学研究科 生命物質科学専攻
学 位 論 文 題 目	<b>Synthesis and Recycle of Poly(L-lactic acid) under Microwave Irradiation</b> (マイクロ波照射を用いたポリ乳酸の合成及びリサイクル)
審 査 委 員	(主査)教授 小原仁実 教授 木村良晴 教授 宮本真敏

## 論文内容の要旨

化石燃料の枯渇と大気中の二酸化炭素の増大による地球温暖化が深刻な問題となっている。バイオベースマテリアルを用いることは、これらの問題を解決する 1 つの方法である。ポリ乳酸は機械的な特性も良好であることから、バイオベースマテリアルの中でも利用が進んでいる。しかし、ポリ乳酸の製造には多大なエネルギーが用いられており、製造エネルギーの低減が必要である。

一方、マイクロ波は物質を効率的に加熱するために用いられている。また、いくつかの化学反応においては、オイルバスを用いた通常の加熱方法と比較して、マイクロ波の照射により反応速度が上がることや、無触媒で反応が進むことが報告されている。しかし、ポリ乳酸の合成とリサイクルへのマイクロ波の利用は確立されていない。そこで、本研究では、ポリ乳酸の直接重縮合による合成、ポリ乳酸のラクチド法による合成のモノマーである L, L-ラクチドの合成、ポリ乳酸の加水分解によるリサイクル、及びポリ乳酸のアルコール分解によるリサイクルにマイクロ波を用い、これらの反応を効率的に行うことについて検討した。本論文の内容は、研究の位置づけを述べた第 1 章と全体の結論と将来展望を述べた第 6 章を含む全 6 章からなる。各章の内容は以下の通りである。

### 第 1 章 全体のイントロダクション

研究の意義、マイクロ波による物質の加熱の理論を述べ、ポリ乳酸の合成及びリサイクルにおいて研究または確立されている方法と、既報のマイクロ波を用いた研究について紹介した。さらに、既報のマイクロ波を用いた研究で不十分な点、まだ試されていない点を整理し、本研究の目的を述べた。

### 第 2 章 マイクロ波照射下の L-乳酸の無触媒重縮合

L-乳酸の無触媒縮重合をマイクロ波照射下で行い、オイルバスやブロックヒーター等の通常の加熱により行った場合と比較した。その結果、通常の加熱に比べて、マイクロ波照射により高分子量のポリ-L-乳酸が得られるが、乳酸ユニットのラセミ化も高い割合で起こることが明ら

かとなった。また、反応系中のラクチドについて調べたところメソ体の割合が高く、ラセミ化がラクチドで起こっていることが推定された。一方、圧力を 15 mmHg 以下にすることにより、マイクロ波照射下でもラセミ化の影響を通常の加熱時と同等に抑えることが可能であった。これらの結果から、マイクロ波を照射することにより、通常の加熱に比べてラセミ化の影響を同等に抑えながら、より高分子量のポリ-L-乳酸を合成することができることを示した。

### 第3章 マイクロ波照射を用いたオリゴ-L-乳酸の解重合による L,L-ラクチドの合成

オリゴ-L-乳酸から解重合により L,L-ラクチドを合成する反応についてマイクロ波照射下で行い、通常の加熱により行ったときと比較した。圧力 25 mmHg、反応温度 180℃では、通常の加熱に比べてマイクロ波の照射により約 2.7 倍のラクチドが得られたが、全ラクチド中のメソ体の割合は 8.9 倍となった。ラクチドの生成とそのメソ体の割合は、温度が高く、反応時間が長くなるにつれ大きくなったが、圧力を 15 mmHg 以下に下げることにより、ラセミ化の影響は小さくなり通常の加熱方法のときと同等となった。その結果、マイクロ波を照射することにより、通常の加熱に比べてラセミ化の影響を同等に抑えながらより多くの L,L-ラクチドが得られた。

### 第4章 マイクロ波を用いたポリ乳酸の加水分解

ポリ-L-乳酸をマイクロ波照射下、および通常の加熱方法で加水分解を行い、乳酸の収率、反応時間を比較した。何れの系も反応温度は 170℃、ポリ-L-乳酸：水は重量比で 3：1 とした。通常の加熱方法では、乳酸濃度が飽和するまでに 800 分を要し、そのときの収率は 45%であった。ところが、マイクロ波を照射することにより同じ収率まで 120 分で到達した。また、マイクロ波を照射しない系では乳酸の収率が 45%に到達したときにはその光学純度は 94%ee にまで低下したが、マイクロ波照射下では収率が 45%に到達したときには 98%ee であり、光学純度は乳酸濃度が平衡状態に達したのちに低下した。これより、ポリ-L-乳酸の加水分解をマイクロ波照射下で行うことにより、通常の加熱と比較して、反応時間を短くできるだけでなく、光学純度を高く保つことが示された。

### 第5章 マイクロ波照射下のポリ乳酸のアルコール分解

加アルコール分解によるポリ-L-乳酸のケミカルリサイクルをマイクロ波照射下で行った。アルコールとして、エタノールと 1-ブタノールの何れを用いたときにも、マイクロ波を照射することにより通常の加熱より反応速度が大きかった。しかしながら、マイクロ波照射の有無にかかわらず加アルコール分解反応の活性化エネルギーは同等であることが明らかとなった。これより、反応機構は同じであること、反応速度の違いは反応の頻度因子の違いであることが推定された。また、通常の加熱、マイクロ波照射の何れにおいてもラセミ化の影響は見られなかった。その結果、マイクロ波照射により、通常の加熱に比べて短時間で加アルコール分解が可能で、しかもラセミ化の影響も無視できることが判明した。

### 第6章 全体の結論及び将来の展望

第1章から第5章までの結果より、マイクロ波照射の長所、およびマイクロ波照射の効果として、反応の活性化エネルギーにではなく、頻度因子に影響を与えていることを総括した。一

方、マイクロ波の短所としては侵入深さが浅いことが知られている。従って、大スケールでマイクロ波を利用するには、特殊な装置を開発する必要があるとの将来展望を述べた。

### 論文審査の結果の要旨

ポリ乳酸の合成方法には、乳酸を直接重縮合する方法と、乳酸の環状二量体を経由して合成する方法とがある。いずれの方法においても、合成工程における省エネルギー化が望まれている。また、使用済みのポリ乳酸のリサイクル工程でも、省エネルギー化する必要がある。一方、マイクロ波照射は、エネルギーを効率的に反応系に与えることが可能であることから、産業上多方面で利用が進められているが、ポリ乳酸製造への利用は確立されていない。申請者がポリ乳酸の製造とリサイクル工程にマイクロ波の利用が有効であることを示し、効率的な反応プロセスを構築したことは高く評価できる。

さらに、マイクロ波が反応を効率的に進める原理も、迅速な温度上昇に起因するのか、触媒的な作用により反応を加速させるのか意見が分かれている。申請者がポリ乳酸のアルコールシスにおいて、マイクロ波照射は反応速度を増加させるものの、活性化エネルギーは従来の熱的方法と変わりなく、当反応系においては反応速度の増加は頻度因子によることを明らかにした点は高く評価できる。

本博士論文の内容は申請者を筆頭著者とする次の4報の論文に掲載され、さらに1報は投稿中である。

1. Koichi Hirao and Hitomi Ohara “Theory and Application of Microwave Irradiation for the Production and Recycling of Poly(L-lactic acid)”, Submitted (2010)
2. Koichi Hirao, Kazunari Masutani, and Hitomi Ohara “Noncatalytic Polycondensation of L-Lactic Acid under Microwave Irradiation”, *Journal of Chemical Engineering of Japan* **42**, 417–419 (2009)
3. Koichi Hirao, Kazunari Masutani, and Hitomi Ohara “Synthesis of L,L-Lactide via Depolymerization of Oligo(L-Lactic Acid) by Microwave Irradiation”, *Journal of Chemical Engineering of Japan* **42**, 687–690 (2009)
4. Koichi Hirao, Yoshie Shimamoto, Yuta Nakatsuchi, and Hitomi Ohara “Hydrolysis of poly(L-lactic acid) using microwave irradiation”, *Polymer Degradation and Stability* **95**, 86–88 (2010)
5. Koichi Hirao, Yuta Nakatsuchi, and Hitomi Ohara “Alcoholysis of Poly(L-lactic acid) under microwave irradiation”, *Polymer Degradation and Stability* **95**, 925–928 (2010)