

生分解性機能を持つポリ-L-乳酸フィルムの微細構造 Microstructure of Poly(L-lactic acid) Films as Biodegradable Polymers

日大・理工 伊掛 浩輝, 中山 麗, 森野 淳史, 小出 優一郎, 室賀 嘉夫
東北大・金研 高橋 弘紀, 渡辺 和雄

H. Ikake¹, R. Nakayama¹, A. Morino¹, Y. Koide¹, Y. Muroga¹, K. Takahashi², K. Watanabe²

¹ College of Science and Technology, Nihon University

² Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

化石資源枯渇問題や地球環境問題を解決できる新規材料としてバイオマスプラスチックが期待されている。バイオマスプラスチックは、石油に代わり、植物など再生可能な資源から生産されるプラスチックで、このために循環型社会に適合した材料として実用化が急務となっている[1]。とりわけ、ポリ乳酸(PLA)は、植物由来の乳酸から容易に化学合成ができることから、一部実用化がなされ、最も実用化に近いバイオマスプラスチックとして着目されている。

一方で、ポリマー材料を実用材料として供する場合には、多くが延伸などによる成形加工が施されるが、材料中に残留ひずみが生じるなど、高分子独特の粘弾性挙動のために寸法安定性が劣り、未解決な問題も数多く残されている。そこで、本研究では、PLAの工業分野のみならず医療分野などへの応用を視野に、従来の延伸法に変わる新たな成型技術として、磁場照射によりPLA分子鎖の結晶配向を促し、高結晶、高配向化したPLAフィルムの創製を試みた[2], [3]。本報では、結晶配向を促す条件として、PLAの結晶生成に有利なポリ-L-乳酸(PLLA)に着目し、このPLLAに熱処理を行いつつ磁場照射することで、配向化したPLLAフィルムの作製を試みた[2], [3]。平成24年度においては、得られたPLLA配向フィルムの等温結晶化における結晶成長時間とモルフォロジー変化との関係について調べた。

2. 実験

2-1. ポリ-L-乳酸キャストフィルムの作製

本年度より、用いるPLLA試料は、Sigma-Aldrich製で粘度平均分子量が 7.4×10^4 、また、キラリティの尺度である光学純度に関しては97%のものを使用した。また、フィルム中に低分子量のPLLAの混在を防ぐために、フィルム作製前に、PLLAをクロロホルムで溶解した後、メタノールで沈殿精製することで、これらの除去を行った。その後、精製したPLLAを0.8g採取し、80mLのクロロホルムで溶解した。この溶液をガラス製シャーレに展開して、暗所室温下で24時間静置することで乳白色のPLLAキャストフィルム(平均フィルム厚み: 約 0.10 ± 0.02 mm)を得た。なお、得られたフィルムは、結晶サイズなど不均一であるために、PLLAの平衡融点以上である 210°C で10分間アニーリング処理し、内部構造の均質化と熱履歴を消去した後、磁場照射実験に用いた。

2-2. ポリ-L-乳酸配向フィルムの作製

PLLA配向フィルムの作製には、冷凍機冷却超伝導マグネット(10T100-CSM)を用い、本報におけるPLLAフィルムの熱処理条件は、既報[4]の条件に従って作製した。

磁束密度を10T(一定)とした磁場照射は、昇温開始時から室温に降温するまでの間、印加し続けた。熱処理プログラムは、Fig.1に示す通りである。試料内部に結晶核となる微結晶が残るようにPLLAの融点($T_m=171^\circ\text{C}$)よりわずかに高い 185°C で10分間融解した。その後、誘導期を経て、等温結晶化を図る熱処理プログラムとした。本報では、結晶成長温度を 140°C として、結晶成長させるための保持時間として、0, 2, 6時間としてフィルムを作製した。その後、室温まで徐冷し乳白色のPLLA配向フィルムを得た。なお、本報では、昇温及び降温速度は毎分 3°C (一定)として温度可変を行った。

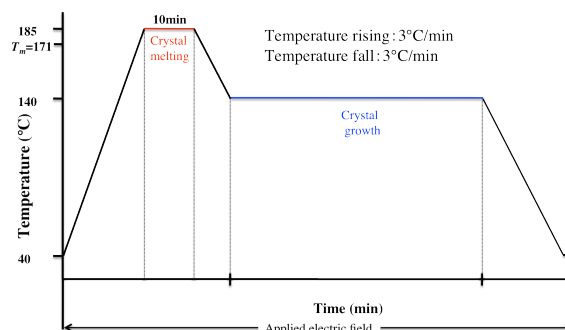


Fig.1 Annealing process of PLLA films. Ref. [3].

2-3. ポリ-L-乳酸配向フィルムの物性測定

作製したフィルムのモルフォロジー変化を調べるために、X線小角散乱(SAXS)とX線広角回折(WAXD)測定を行った。SAXS測定には、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設BL-10C酵素解析計と2次元イメージングプレートX線検出器R-AXIS VII(RIGAKU Co.)を用いた。また、X線の露光時間は60秒間(一定)とした。WAXD測定には、PANalytical製全自動多目的X線回折装置X'Pert PRO MPDを用い、印加電圧、電流はそれぞれ45kV, 40mAとした。スキャンスピードは、 $0.0019317(^\circ/\text{s})$ とし、走査範囲は $15 \sim 20^\circ$ 、室温で測定した。

3. 結果および考察

3-1. PLLA 配向フィルムの 2D-SAXS 測定

Fig.2 に、磁場照射を行い、等温結晶化温度 140°C における結晶成長時間を 0, 2, 6 時間としたときの PLLA フィルムの 2次元 SAXS イメージを示す。Fig.2 では、X 線の入射方向を c 軸として、イメージ中の垂直方向を a 軸、また、水平方向を b 軸とした。

結晶成長時間を 0 時間としたときのイメージでは、ほぼ等方的な円環を描き、a, b 軸方向とも SAXS 強度に差異が見られなかった。これは、結晶成長時間があまりにも短時間であったために、PLLA 結晶が十分に成長できず、PLLA 結晶に寄与しないランダムな PLLA マトリックスの挙動が SAXS プロファイルに強く反映されたものと考えられる。一方で、成長時間を 2 時間としたイメージでは、プロファイルに b 軸方向にやや偏りが見られ、また SAXS 強度にも強い箇所が見られるようになり、PLLA 結晶が成長していることがわかった。さらに、6 時間になると、この強度の強い箇所が、a 軸と b 軸方向で異なり、大凡 180°周期で強度変化していることがわかる。そこで、このフィルムを 90°回転させ、同様の条件で SAXS 測定を行ったところ、Fig.3 に示すようなプロファイルとなり、フィルムの回転に応じて、SAXS 強度も変化していることがわかる。このことから、PLLA 結晶は一軸方向に配向していると考えられる。

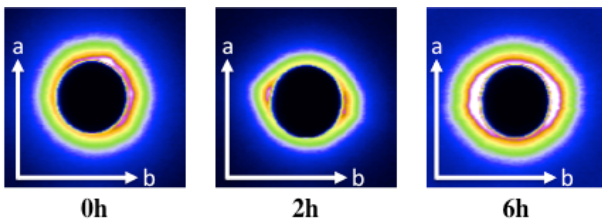


Fig.2 2D SAXS images of PLLA films heat treated for 0, 2, and 6hrs at 140°C under applied magnetic field at 10T.

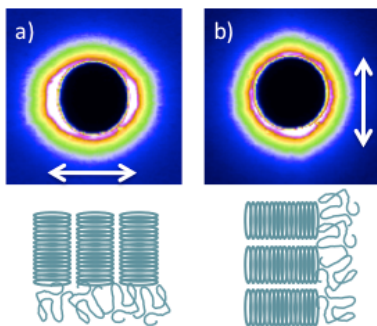


Fig.3 2D SAXS and drawn images of the heat treated PLLA films for 6hrs under applied magnetic field at 10T. Image a) azimuthal angle: 0° and Image b) 90°.

3-2. PLLA 配向フィルムの WAXD 測定

得られた PLLA 配向フィルムに対して、WAXD 測定を行った。本研究では、試料ステージを 30°刻みで 360°回転させて、PLLA 結晶の(110)面、及び(200)面の反射に基づく 16.7°での回折ピーク強度の方位

角依存性から配向度を算出した。磁束密度 10T で、結晶成長時間を 0 時間とした PLLA フィルムでは、方位角に対する依存性をほとんど示さないが、結晶成長時間に応じて、わずかであるが方位角に対して依存性が見られるようになる。さらに、成長時間を 6 時間としたときのフィルムにおいては、上述の SAXS 測定と同様に 180°周期で回折強度が変化することから、WAXD 測定からも PLLA 結晶が一軸方向に配向することが示唆された。そこで、この回折ピークの強度変化から、(1)及び(2)式に従い、配向度: f_c を見積もることとした。ここで、 ϕ は方位角、 $I(\phi)$ は方位角強度である。

$$f_c = (3\langle \cos^2 \varphi \rangle - 1) / 2 \quad (1)$$

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \cos^2 \varphi \sin \varphi d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \sin \varphi d\varphi} \quad (2)$$

0 時間においても、ランダムな配向であるが PLLA の結晶化のために f_c は約 33%程度を示す。しかし、WAXD 測定では、結晶成長時間を長くした場合でも f_c はほとんど変化せず、約 30%程度であった。これは、2 から 6 時間程度での等温結晶化では十分に PLLA の結晶が成長せず、フィルム内部にはランダムな PLLA マトリックスが多く存在するため、PLLA の結晶部と非結晶部とのコントラストが小さくなり、配向度にあまり変化がなかったものと思われる。

4. まとめ

熱処理プログラムと磁場照射とを併用することで、PLLA 配向フィルムが作製できることがわかった。しかし、本条件では、結晶成長時間が短いため、PLLA の結晶部と非結晶部とのコントラストが得にくく、配向度はほとんど変化しなかった。今後は、結晶成長時間を長くし、高結晶化を促進し配向度の改善を図る必要があることがわかった。

謝辞

本研究は、日本大学学術研究戦略プロジェクトの一環として実施された。また、X 線小角散乱測定は高エネルギー加速器研究機構、X 線広角回折測定は本学理工学研究所材料創造研究センターのご協力により研究を遂行することができた。

参考文献

- [1] 木村良晴, 他: 高分子先端材料 One Point 5, 天然素材プラスチック; 望月政嗣, 他: バイオプラスチックの高機能化・再資源化技術.
- [2] 東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター平成 22 年度年次報告書, 152 - 154 (2010).
- [3] 東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター平成 23 年度年次報告書, 137 - 138 (2011).
- [4] 森野, 伊掛, 室賀ら, *Polym. Prepr. Jpn.*, **61**, No.2, 2994 (2012).